

EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER
THERMISCHEN LEITFÄHIGKEITEN VON
POLYKRISTALLINEM OLIVIN FO_{92} BEI DRUCKEN
BIS 25 kb UND TEMPERATUREN BIS 1500 K
UND DIE IDENTIFIZIERUNG DES BEITRAGS DER
TEMPERATUR-STRAHLUNG
ZUM WÄRME-TRANSPORT

Gernot Schärmeli

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER THERMISCHEN LEITFÄHIGKEITEN
VON POLYKRISTALLINEM OLIVIN Fe_{92}
BEI DRUCKEN BIS 25 kb UND TEMPERATUREN BIS 1500 K
UND DIE IDENTIFIZIERUNG DES
BEITRAGS DER TEMPERATUR-STRAHLUNG ZUM WÄRME-TRANSPORT

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DES DOKTOR-GRADES
DES
FACHBEREICHES GEOWISSENSCHAFTEN
DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT
VON
GERNOT SCHÄRMELI
FEBRUAR 1977



1. BERICHTERSTATTER : DR. A. SCHULT
 2. BERICHTERSTATTER : PROF. DR. H. JAGODZINSKI
- TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG : 27.5.77.

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. DEFINITION DER THERMISCHEN LEITFÄHIGKEITEN ANHAND DER PHÄNOMENOLOGISCHEN GESETZE IM KONTINUUM	15
3. THEORETISCHE BESCHREIBUNG DES TRANSPORTS VON WÄRME-ENERGIE IN KRISTALLEN UNTER DEM ASPEKT VARIABLER TEMPERATUREN - BISHERIGE EXPERIMENTELLE ARBEITEN	19
3.1 Überblick über bisherige experimentelle Arbeiten	19
3.2 Am Wärme-Transport beteiligte Mechanismen	20
3.2.1 Wärme-Transport durch Phononen	20
3.2.1.1 Normal-Moden der Gitter-Schwingungen	21
3.2.1.2 Das Phononen-Konzept	23
3.2.1.3 Näherungs-Ansätze, Probleme und Ergebnisse bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit durch Phononen-Prozesse	24
3.2.1.4 Kritische Beurteilung der theoretischen Ergebnisse	38
3.2.2 Wärme-Transport durch Bewegung von Elektronen und Löchern innerhalb der weiten Energie-Bänder - Polare und Ambipolare Ladungs-Bewegungen	42
3.2.3 Wärme-Transport durch Exzitonen-Wanderung	49
3.2.4 Wärme-Transport durch Photonen der Temperatur-Strahlung	50
3.2.4.1 Wechselwirkung der Photonen mit den Gitteratomen	51
3.2.4.2 CLARK's Wärmeleitfähigkeit	56
3.2.4.3 Temperatur-Abhängigkeit der mittleren freien Photonen-Weglänge im Olivin	58
3.2.4.4 Konsequenzen für die Anwendbarkeit CLARK's Theorie	59

4. ERWEITERUNG DER THEORIE DES WÄRMETRANSPORTS DURCH TEMPERATUR-STRAHLUNG	61
5. DRUCK-ABHÄNGIGKEIT DER WÄRMELEITUNG - BISHERIGE EXPERIMENTELLE BEFUNDE UND THEORETISCHE BESCHREIBUNGEN - ZUSAMMENHANG MIT DEM GRÜNEISEN-PARAMETER	71
5.1 Überblick über bisherige Messungen	71
5.2 Druck-Effekt auf den Phononen-Beitrag zur Wärmeleitung	73
5.3 GRÜNEISEN-Parameter γ und DEBYE-Temperatur Θ	74
5.4 Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und γ	78
5.5 Druck-Effekt auf die Wärmeleitung durch Temperatur-Strahlung	79
6. FESTLEGUNG DER EXPERIMENTELLEN VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DIE THEORETISCHEN AUSSAGEN GELTEN	81
6.1 Linearisierung des Wärmestroms der Photonen	81
6.2 Kalkulierbarkeit der Temperatur-Strahlungs-Felder	84
6.3 Konstanz der Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Temperatur-Variationen	84
6.4 Voraussetzungen zur Linearisierbarkeit der Differentialgleichung der Wärme-Leitung	87
7. MESSPRINZIP, VERHÄLTNISSE IN DER DRUCKKAMMER UND ENTWICKLUNG DES AUSWERTUNGSKALKÜLS unter den speziellen Bedingungen eines Hoch-Temperatur-Hoch-Druck-Experimentes	88
8. APPARATIVER AUFBAU UND AUSWERTUNG	106
8.1 Hochdruck-, Hochtemperatur-Teil	106
8.2 Druck-Messung und Eichung	112
8.3 Energie-Versorgung der Ofen-Heizung	116
8.4 Energie-Versorgung der Faden-Heizung	117
8.5 Temperatur-Messung	119
8.6 Registrierung und Graphische Auswertung	126

9. BESCHREIBUNG UND AUFBEREITUNG DER UNTERSUCHTEN MINERALE	126
9.1 Die Olivin-Proben	126
9.1.1 Bedeutung des Olivins für den Material- Bestand des oberen Erd-Mantels	126
9.1.2 Struktur des Olivins	128
9.1.3 Herkunft und Chemismus der natürlichen Olivin-Probe	131
9.1.4 Aufbereitung der polykristallinen Fo_{92} -Probe	132
9.1.5 Stabilität des Fayalits und Sinterung	134
9.1.6 Herstellung des synthetischen Forsterits	137
9.2 Das Druck-Übertragungsmittel Pyrophyllit	138
9.2.1 Herkunft und Chemismus	139
9.2.2 Gitter-Struktur	140
9.2.3 Mögliche Transformationen beim Brennen	141
9.2.4 Phasen-Transformationen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	143
9.2.5 Zum Problem des Isomorphismus zwischen Sillimanit und Mullit	147
9.3 Das Druck-Übertragungsmittel NaCl	153
10. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	154
10.1 NATÜRLICHER OLIVIN $\text{Fo}_{92}\text{Fa}_{08}$	154
10.1.1 Thermische Leitfähigkeiten K und D bei variierender Temperatur T	155
10.1.1.1 Vergleich mit anderen Arbeiten	159
10.1.2 Thermische Leitfähigkeiten K und D bei variierendem Druck p	163
10.1.3 Spezifische Wärme c_p	170
10.1.3.1 Variation der Dichte ρ mit Druck und Temperatur	170
10.1.3.2 Variation der spezifischen Wärme c_p mit der Temperatur	172
10.1.3.3 Variation der spezifischen Wärme c_p mit dem Druck	173
10.1.4 GRÜNEISEN-Parameter und DEBYE-Temperatur	175

10.1.5 Ursachen für das Anwachsen der thermischen Leitfähigkeiten bei sehr hohen Temperaturen	183
10.1.5.1 Interpretation des optischen Absorptions- Spektrums von Olivin	184
10.1.5.2 Beitrag der Exzitonen zur Wärmeleitung	192
10.1.5.3 Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit durch Elektronen und Löcher	193
10.1.5.4 Beitrag der Temperatur-Strahlung zur Wärmeleitung	208
10.1.6 Zu erwartende Wärmeleitfähigkeit im einkristallinen Olivin	217
10.1.7 Zum Problem der Anisotropie und den Leitfähigkeits-Verhältnissen unter den Bedingungen im Erdinneren	224
10.2 SYNTHETISCHER OLIVIN Fo_{100}	229
10.2.1 Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur	229
10.3 GEBRANNTER PYROPHYLLIT	233
10.3.1 Bestimmung der Anisotropie der Wärmeleitung	233
10.3.2 Irreversible Änderungen der thermischen Eigenschaften	233
10.3.2.1 Die thermischen Leitfähigkeiten	234
10.3.2.2 Identifizierung der Umwandlungsprodukte, spezifische Wärme und Dichte	234
10.3.2.3 Interpretation der Dichte- und Wärmeleitungs-Variation	240
10.3.3 Reversible Änderungen der thermischen Eigenschaften	241
10.3.4 Bestimmung der Dichte	246
10.3.5 Spezifische Wärme	249

11. WÄRMELEITFÄHIGKEIT DER OLIVIN-KOMPONENTE IM OBEREN ERDMANTEL	25 1
11.1 Modelle zur Berechnung von Geothermen, ihr Zusammenhang mit der Wärmeleitfähigkeit, und ihre Ergebnisse	252
11.2 Wärmeleitfähigkeit der Komponente Olivin $\text{Fo}_{92}\text{Fa}_{08}$ im oberen Mantel und in der unteren Kruste	273
11.3 Zur Wärmeleitfähigkeits-Verteilung, wie sie im oberen Mantel und der unteren Kruste zu erwarten ist.	275

12. ZUSAMMENFASSUNG	281
---------------------	-----

LITERATUR-VERZEICHNIS	296
-----------------------	-----

ANHANG

A 1 Erweiterung der Theorie des Wärmetransports durch Temperatur-Strahlung	A 1
A 2 Allgemeine Approximative Lösung der Integrale I_m (A1.6) und die physikalische Konsequenz Konvergenz-erzeugender Kriterien	A 9
A 3 Voraussetzungen zur Linearisierbarkeit der Differentialgleichung der Wärmeleitung	A16
A 4 Einfluß der Trägheit der Thermo-Elemente	A19
A 5 Beweis der Fehlerhaftigkeit des Auswertungs- Kalküls der von FUJISAWA et al. (1968) und STAUDACHER (1972) verwendeten Wellenmethode	A21
A 6 Bezeichnungen und Einheiten	A24

DANKSAGUNGEN

LEBENS LAUF

'Distribution' of temperature in the Earth's interior is a clue to the solution of many problems which concern numerous experts'.

(LUBIMOVA, 1967)

Knowledge of thermal conductivity is only one of the numerous clues necessary for the access to temperature distribution in the Earth's interior.

1. EINLEITUNG

Die Bestimmung der Temperatur-Verteilung und des Wärmetransports im Erdinnern ist ein noch weitgehend ungelöstes, zentrales Problem. Denn was sich an der Erdoberfläche als Gebirgsbildung, seismische Aktivität, vulkanische Tätigkeit oder Kontinental-Bewegung äußert, hat seine Ursache im thermischen Zustand des Erdinnern.

Viele physikalische und chemische Vorgänge oder Größen, die den Zustand im Erdinnern charakterisieren, sind in hohem Maße von der Temperatur abhängig. So sind z.B. bei vorgegebenen Druck-Verhältnissen, die sich heute vergleichsweise zufriedenstellend bestimmen lassen, Phasenübergänge ebenso durch diese Zustandsgröße festgelegt, wie die thermische oder elektrische Leitfähigkeit. Die in Labor-Versuchen experimentell bestimmten Temperatur-Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit und der Phasenübergänge in für den Mantel als repräsentativ erachtetem Material sind es nun gerade, die umgekehrt über geomagnetische und magnetotellurische Beobachtungen einerseits und seismische Untersuchungen andererseits die einzigen Aussagen über die Temperatur-Verteilung unterhalb der Kruste erlauben. Allerdings sind die hieraus erhaltenen Kenntnisse auf Anhaltspunkte begrenzt: Während die erheblichen Unsicherheiten, die mit der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten, sowohl im Labor als auch in der Erde verbunden sind, zu nur sehr ungenauen Aussagen über die Temperatur-Verteilung bis hinab in den mittleren Mantel führen, ist die genauere, als zuverlässig erachtete Aussage über die Temperatur, die aufgrund des anormalen Anstiegs der seismischen Geschwindigkeiten im Zusammenhang mit Hochdruck-Hochtemperatur-

Experimenten an relevanten Silikat-Systemen gemacht werden kann, auf eine einzige Tiefe von etwa 400 km beschränkt. Es ist anzunehmen, daß die Temperatur dort ungefähr $1700\text{K} \pm 150\text{K}$ beträgt. Nach GRAHAM (1970) soll diese Unsicherheit sogar nicht mehr als $\pm 120\text{K}$ betragen.

Neben diesen mehr oder weniger direkten Methoden, Anhaltswerte zu ermitteln, sind schon früh Versuche unternommen worden, den thermischen Zustand der Erde und auch seiner Geschichte mittels grober Modelle zu berechnen. Während in das Problem, die Wärmeleitungs-Gleichung für die aus homogenen Schalen aufgebaute Erde zu lösen, die an der Oberfläche und in der Kruste bis zu etwa 8 km Tiefe beobachtbaren Größen Wärme fluß, Temperatur, Temperaturgradient und Wärmeleitfähigkeit als bekannt einbezogen werden können, leiden diese Modelle besonders unter den enormen Unsicherheiten, die mit den folgenden Unbekannten verbunden sind: 1. die chemische Zusammensetzung des Mantel- und Kern-Materials und damit der Verteilung der radioaktiven Wärmequellen, 2. das Erdalter, 3. die Vorstellungen über den physikalischen Ablauf der Erdentstehung und damit der ursprünglichen Wärme und 4. Größe und Verteilung der Temperatur-Leitfähigkeit. So muß zwar einerseits anhand etwa der Chondrit-Modelle von MAC DONALD (1959) oder LUBIMOVA (1967) festgestellt werden, daß solche Berechnungen keine zuverlässige Auskunft über die tatsächliche Temperatur-Verteilung zu geben vermögen - denn durch entsprechende Variation der oben genannten, nicht hinreichend gut bekannten Größen innerhalb eines durchaus denkbaren Spielraums läßt sich vom Zustand einer sich abkühlenden Erde bis zum Zustand einer sich weiterhin erwärmenden Erde ein weiterer Bereich von Temperatur-Verteilungen finden. Doch zeigen andererseits schon derart grobe Berechnungen zugleich, daß die Kenntnis besonders der Wärmeleitfähigkeit bzw. der Temperaturleitfähigkeit ein überaus wichtiger Faktor ist.

Aufgrund der Hoffnungslosigkeit, die mit diesen groben, globalen Modellen verbunden ist, und aufgrund des verbesserten Verständnisses von petrographischen Zusammenhängen, der Erkenntnisse aus Hochdruck-Hochtemperatur-Experimenten und der detaillierteren Vorstellung über den Aufbau des oberen bis mittleren Erdmantels, haben sich die Versuche, die Temperatur-

Verteilung zu berechnen, in jüngerer Zeit auf diesen Teil der Erde und auf stationäre Verhältnisse beschränkt. So stehen z.B. die Modelle von SCLAGTER et al. (1970) zur Diskussion, die ausgehend von RINGWOOD's (1966) Pyrolit-Konzept, Angaben machen sowohl über die Verteilung der radiogenen Wärmeproduktion in Kruste, Lithosphäre und oberem Mantel, als auch über einige Neben- und Randbedingungen, wie Krusten-Leitfähigkeit bzw. Oberflächen-Wärmefluß. Aber auch die Ergebnisse, die etwa SCHATZ et al. (1972) durch Verwendung ihrer experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur in diesen Modellen erzielen, sind nicht zufriedenstellend: Ihre Temperatur-Verteilungen weisen derart hohe Temperaturen auf, daß schon bei geringen Tiefen der Pyrolit-Solidus übertroffen wird und ein Ergebnis von über 3000K bei 400 km den oben erwähnten, vergleichsweise zuverlässigen Temperatur-Wert von 1700K weit übertrifft. Diesem Umstand kann zweierlei entnommen werden.

1. Die diesen Autoren unbekannte Druck-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit im Bereich gemäßigter Temperatur ($T \leq 1000K$) kann nicht ohne weiteres unterschlagen werden. (Denn Druck-Erhöhung macht sich in einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bemerkbar und damit in einer Erniedrigung des zu erwartenden Temperatur-Gradienten)

2. Der Wärmetransport durch Leitung ist alleine nicht effektiv genug, um die innere Wärme abzuführen.

Obwohl nun das Konzept von der Konvektion im Erdmantel in den letzten Jahren konsequent vorangetrieben worden ist (KNOPPOFF 1964; TOZER 1967; RICHTER 1973; GEBRANDE 1975), ist die Theorie heute noch nicht soweit fortentwickelt, als daß sie als Teil eines Gesamt-Kalküls gesehen werden könnte, mit dessen Hilfe innerhalb eines entsprechenden Modells sich die Temperatur-Verteilung berechnen ließe. (Dazu sind auch noch die Unsicherheiten einzelner wesentlicher Parameter zu groß, wie etwa die Viskosität). Aber auch für die augenblicklichen Anregungen innerhalb der Konvektions-Theorie, wie z.B. die Entwicklung theoretischer Abschätzungen und experimenteller Methoden, die die Existenz der Konvektion durch quantitative Beschreibung direkt beobachtbarer Phänomene anzunehmen bzw. nachzuweisen gestatten, ist es notwendige Voraussetzung, zuverlässige Kenntnis von der thermischen Leitfähigkeit zu haben. Sowohl das Kriterium, ob Konvektion

Überhaupt stattfinden kann, als auch der thermische Wirkungsgrad der Konvektion sind mit entscheidend von der thermischen Leitfähigkeit abhängig. Zwar findet im Augenblick diese Größe nur über einen Mittelwert Eingang in die Konvektions-Berechnungen - hieraus ergibt sich immerhin die Aussage, daß konvektiver und leitender Beitrag zum Wärmetransport von derselben Größenordnung anzunehmen sind - jedoch ist für die allernächste Zukunft zu erwarten, daß durch weitere Entwicklung numerischer Methoden auch die Temperatur- und Druck-Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit bei der Lösung der Wärmetransport-Gleichung berücksichtigt werden kann (RICE, 1972; TURCOTTE et al., 1974).

Unabhängig davon zeigen aber auch Modell-Rechnungen, wie sie etwa von SCHATZ et al. (1972) aufgrund ihrer Wärmeleitfähigkeits-Meßergebnisse für den Fall einer abtauchenden Platte durchgeführt worden sind, wie konkret einerseits die Aussagen über Betrag und zeitliche Variation der dort zu erwartenden Temperaturen Vorstellungen innerhalb Konvektions-theoretischer Erwägungen zu unterstützen vermögen, zum anderen, wie sehr empfindlich diese Ergebnisse von den experimentell bestimmten Leitfähigkeits-Werten abhängt.

Daneben sind ebenfalls in jüngerer Zeit Modell-Vorstellungen von Prozessen entwickelt worden, an denen zwar die Konvektion ursächlich beteiligt ist, aber keinen Niederschlag in den Kalkülen der Modelle findet. Mit kinematischen Modellen (u.a. SCLATER und FRANCHETTEAU, 1970; FORSYTH und PRESS, 1971; BOTTINGA, 1974), die im Rahmen des Konzepts des 'sea floor spreadings' die Temperatur-Verteilung einer als starre Platte gleichförmig vom Zentrum des Ozean-Rückens sich wegbewegenden und dort ständig neugebildeten ozeanischen Lithosphäre liefern sollen, wird versucht, über dem Ozean-Rücken beobachtbare Rand-Phänomene theoretisch zu erklären, wie etwa die Variationen von Oberflächen-Wärmestrom, topologische Erhebung des Ozeanbodens und Gravitation mit wachsender Entfernung von Rücken-Zentrum. Dabei sind die Ergebnisse dieser Modell-Rechnungen neben der Kenntnis von der Verteilung der radioaktiven Wärmequellen kritisch abhängig von der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit innerhalb der gesamten Lithosphäre. Bis heute werden ausschließlich 'Mittelwerte' der Wärmeleitfähigkeit verwendet, was weder eine mögli-

che starke Variation dieser Größe zu berücksichtigen erlaubt, noch dem Betrage nach als gerechtfertigt erscheint: Die Annahmen der Wärmeleitfähigkeits-Werte sind weitgehend orientiert an den Werten, die für Basalte festgestellt worden sind. Deshalb müssen die Aussagekraft dieser Beschreibungen und auch etwa das Vorhaben, aufgrund der Vereinbarkeit theoretischer Ergebnisse mit den beobachtbaren Rand-Phänomenen, Rückschlüsse zu ziehen auf die petrologische Zusammensetzung der Lithosphäre, solange unsicher bleiben, wie die Kenntnis von der Wärmeleitfähigkeits-Verteilung ungenügend ist.

Diese Darstellungen lassen es damit als erforderlich erscheinen, genaue Kenntnisse derjenigen Parameter zu erhalten, die die Wärmeleitung bestimmen. In diesem Zusammenhang sind zwei Größen maßgeblich:

1. Die Wärme-Leitfähigkeit, die Auskunft darüber gibt, welcher Energiebetrag unter festgelegten Temperatur-, Raum- und Zeit-Verhältnissen transportiert werden kann, und
2. Die Temperatur-Leitfähigkeit, die Auskunft darüber gibt, wie schnell sich die Temperatur auf zeitlich veränderliche Wärmeströme einstellen kann.

Da nun zusätzlich Olivin mit einem Fayalit-Gehalt von etwa 10% das Mineral ist, das als für den Erdmantel weitgehend repräsentativ erachtet werden kann, ist damit das Hauptziel der vorliegenden Arbeit abgesteckt:

Experimentelle Bestimmung beider thermischer Leitfähigkeiten bei hohen Drucken und Temperaturen an Olivin $\text{Fo}_{92}\text{Fa}_{08}$.

Hieraus können durch direkte Berechnung auch Aussagen gemacht werden über das Produkt von Dichte und spezifischer Wärme bei konstantem Druck. Beide Größen sind ebenfalls wesentliche Faktoren, die die Konvektion bestimmen.

Eine weitere interessante Größe für die Geophysik ist der GRÜNEISEN-Parameter. Zum einen ist er generell von Interesse, wenn es darum geht, den Effekt des Druckes etwa auf die seismischen Geschwindigkeiten zu verstehen, oder wenn Umrechnungen z.B. zwischen adiabatischem und isothermem Kompressionsmodul vonnöten sind, zum anderen ist in oben dargestelltem Zusammenhang folgende Perspektive beachtenswert:

Silikate, die die lineare BIRCH-Beziehung zwischen seismischer Geschwindigkeit, Dichte und mittlerem Atomgewicht befriedigen, weisen nach HORAI und SIMMONS (1970) auch einen linearen Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur und der DEBYE-Temperatur auf. Darunter fallen neben Granaten u. Pyroxenen auch Dunite. Da es nun über ANDERSON's (1967) seismische Zustandsgleichung - sie gibt den Zusammenhang zwischen Dichte und seismischem Parameter ϕ an - möglich ist, mit Hilfe seismischer Beobachtungen die DEBYE-Temperatur im Erdinnern zu bestimmen, könnte bei Kenntnis des GRÜNEISEN-Parameters und dessen Druck- und Temperatur-Abhängigkeit direkt auf die im Erdinnern herrschende Wärmeleitfähigkeit geschlossen werden. Zwar muß hier festgestellt werden, daß sich die erwähnte Abhängigkeit im Gegensatz zu HORAI und SIMMONS's Aussagen nicht auf die gesamte Wärmeleitfähigkeit beziehen kann, sondern lediglich auf den Beitrag des Kristall-Gitters, doch läßt sich diese weitere Möglichkeit zum Zugang zur Temperatur-Verteilung dessen ungeachtet wahrnehmen, wenn

neben dem GRÜNEISEN-Parameter auch der Beitrag allein des Kristall-Gitters zur Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Druck durch das Labor-Experiment bestimmt werden kann.

Die bisherigen experimentellen Untersuchungen der thermischen Leitfähigkeiten an Olivinen sind bisher nur von den nachgehend aufgeführten Autoren durchgeführt worden (Es bedeuten dabei: T=Temperatur, p=Druck, Fo=Forsterit-Komponente, Fa=Fayalit-Komponente, poly=polykristalline Probe, singl=einkristalline Probe):

1. Messungen der Wärme-Leitfähigkeit

- | | |
|--------------------------------|--|
| a) bei Normal-Bedingungen | HORAI et al. (1969) Fo ₉₄ singl
HORAI (1971) Fo ₉₂ |
| b) als Funktion des Druckes | HUGHES et al. (1967) Dunit
T≤570K, p<19 kb |
| c) als Funktion der Temperatur | KINGERY et al. (1954) Fo ₁₀₀ poly
T≤1470K
SCHATZ et al. (1972) Fo ₉₂ singl
T≤1750K Fo ₁₀₀ poly |

2. Messungen der Temperatur-Leitfähigkeit

- a) als Funktion der Temperatur bei Null-Druck KANAMORI et al. (1968) $\text{Fo}_{82}\text{singl}$
 $T \leq 1370\text{K}$
- b) als Funktion des Druckes und der Temperatur FUJISAWA et al. (1968) $\text{Fo}_{100}\text{poly}$
 $p \leq 50\text{kb}$, $T \leq 1400\text{K}$, $\text{Fa}_{100}\text{poly}$
STAUDACHER (1972) $\text{Fo}_{92}\text{poly}$
 $p \leq 20\text{KB}$, $T \leq 1000\text{K}$

Diese Aufstellung zeigt zunächst, daß bisher noch keine Versuche vorliegen, die Wärmeleitfähigkeit und zugleich die Temperatur-Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Variation der Temperatur und des Druckes zu bestimmen.

Außerdem differieren die wenigen Meßergebnisse, bei denen die Möglichkeit eines Vergleiches besteht, z.T. erheblich. Dies betrifft sowohl die Beträge der Leitfähigkeiten als auch ihr Verhalten bei hohen Temperaturen. Unterschiede im Probenzustand (polykristallin oder einkristallin), Fayalit-Gehalt, Grad der Verunreinigung (u.a. Oxidationseffekte) und vor allen Dingen die Verschiedenheit der Meßmethoden und Auswertungskalküle der einzelnen Autoren haben bisher einen ernsthaften Vergleich der Mehrzahl oben aufgeführter Meßergebnisse unmöglich erscheinen lassen.

Abgesehen von Differenzen der Ergebnisse anderer Autoren sind auch die Interpretationen der Meßresultate der einzelnen Autoren - wenn überhaupt - nur qualitativ und nicht zufriedenstellend durchgeführt:

Bei allen Wärmeleitungs-Experimenten, ausgeführt bei hohen Temperaturen, wird der Einfluß der Temperatur-Strahlung (thermische Photonen) zu einem Problem. Denn keiner der Experimentatoren, die bei hohen Temperaturen nicht eine gesetzmäßig abfallende Wärmeleitfähigkeit gefunden haben, wie dies aufgrund des Energie-Transports durch das Gitter (Phononen) zu erwarten wäre, sondern z.T. wieder einen steilen Anstieg mit wachsender Temperatur festgestellt haben, zweifelt daran, daß dafür vorwiegend die Temperatur-Strahlung verantwortlich zu machen ist. Seit den richtungsweisenden Arbeiten von CLARK, in denen er den Beitrag der Strahlung zur Wärmeleitung im Erdmantel theoretisch ableitet (1957), und den experimentellen Untersuchungen des Absorptions-Spektrums von

Olivin im Intervall vom infraroten bis zum sichtbaren Licht (CLARK, 1957a), stand zwar für die einzelnen Experimentatoren eine Möglichkeit zur Verfügung, die Leitfähigkeits-Messungen mit Hilfe dieses Beitrages zu interpretieren. Diese Versuche mußten jedoch in qualitativen Erklärungen stecken bleiben, weil CLARK's Absorptions-Werte allein bei Raumtemperatur gemessen waren. Die Berechnungen mit solcher Voraussetzung einer Temperatur-unabhängigen, mittleren freien Photonen-Weglänge konnten der Realität nicht sehr nahe kommen wegen des angenommenen sehr starken Anstiegs dieses Beitrags mit wachsender Temperatur T nach einem T^3 -Gesetz. Da nach den neueren experimentellen Untersuchungen die Wärmeleitfähigkeit weit weniger mit der Temperatur ansteigt, waren auch stets jene Aussagen für den oberen Erdmantel fraglich geblieben, die sich auf solche Berechnungen gründeten.

Erst die Untersuchungen von FUKAO et al. (1968) über die Temperatur-Abhängigkeit der mittleren freien Photonen-Weglänge im Olivin, die zeitlich mit den Arbeiten mehrerer der oben aufgeführten Experimentatoren parallel gelaufen sind und die wenig später ausgeführten Untersuchungen von SHANKLAND (1970) über die Druck-Abhängigkeit dieser Größe haben es ermöglicht, für als optisch-nicht-streuenden Olivin anzunehmendes Mantel-Material, den Wärmeleitungs-Beitrag der Strahlung bei hohen Temperaturen zu berechnen.

Da einerseits CLARK's Strahlungs-Theorie gebunden ist an Voraussetzungen, wie sie unter den Bedingungen des Erdinnern erfüllt sind, andererseits die meisten Experimente, die sich über einen weiten Temperatur-Bereich erstrecken, jedoch an polykristallinem Material im Labor gemacht worden sind, mußte es allerdings weiterhin fraglich bleiben, inwieweit und ob überhaupt, diese Berechnungen zur quantitativen Interpretation der Meßergebnisse oder gar zur Extrapolation der Meßergebnisse des Labor-Versuchs auf die Verhältnisse im Erdinnern geeignet sind. Selbst bei Unterschlagung der Frage nach dieser Berechtigung sind bis heute solche quantitative Interpretations-Versuche nicht mit Erfolg beschieden.

Einer noch weit schwerwiegenderen Frage ist bei fast allen bisherigen experimentellen Arbeiten keine Aufmerksamkeit geschenkt

worden, nämlich ob die bei hohen Temperaturen bestimmten Meßergebnisse überhaupt noch etwas mit der Wärmeleitfähigkeit oder der Temperatur-Leitfähigkeit zu tun haben, oder ob die experimentellen Bedingungen beim Laborversuch vielmehr solche Ausmaße angenommen haben, daß die Existenz der Strahlung die Auswertbarkeit der direkt bestimmten Meßgrößen vereitelt, d.h. daß keine definierten Leitfähigkeiten mehr vorliegen. Da nämlich innerhalb der üblichen Auswertungskalküle nur dann davon gesprochen werden kann, daß die (berechneten) Meßwerte annäherungsweise eine definierte Leitfähigkeit wiedergeben, solange die Beziehung zwischen Wärmestromdichte j_{RAD} der Strahlung und Temperatur-Gradienten ∇T in guter Näherung linear bleibt, ist mit dem Auftreten von Strahlung implizit eine Einschränkung an den im Experiment zulässigen Temperatur-Gradienten verbunden.

Zwar sind nun die in der Erde zu erwartenden Werte des Temperatur-Gradienten so gering, daß dort die Linearität $j_{\text{RAD}} \sim \nabla T$ in sehr guter Näherung erfüllt ist, doch bringen es die experimentellen Anforderungen eines Labor-Versuchs in der Regel mit sich, daß im Vergleich dazu mit sehr hohen ∇T -Werten gearbeitet werden muß, die den zulässigen kritischen Wert leicht übersteigen können.

Neben dem Problem, ob die Leitfähigkeit definiert ist, d.h. ob die Meßwerte überhaupt reale Verhältnisse zu beschreiben vermögen, stellt sich nun ein zusätzlicher, bisher nicht beachteter wichtiger Punkt: Die Aussagen von CLARK's Strahlungs-Theorie vermögen generell nur dann den Wärmeleitungs-Beitrag der Strahlung richtig wieder zu geben, wenn der Temperatur-Gradient beim Experiment verschwindend klein ist, ein Umstand der erst aufgrund FUKAO et al.'s und ARONSON et al.'s Untersuchungsergebnissen erkennbar werden konnte; denn die Ursache ist die starke Temperatur-Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Photonen im Olivin.

Aus diesen Gründen erweist es sich als notwendig, daß sich die vorliegende Arbeit folgende zusätzliche Ziele setzt:

1. Erweiterung der CLARK'schen Theorie vom Beitrag der Temperatur-Strahlung zur Wärmeleitfähigkeit dahingehend, daß die Forderung nach vernachlässigbar kleinem Temperatur-Gradienten

ten fallengelassen werden kann.

2. Formulierung von Kriterien, die Aufschluß über den im Labor-Experiment maximal zulässigen Temperatur-Gradienten zu geben vermögen. Dabei werden neben den Anforderungen von seiten der Strahlungs-Theorie auch diejenigen zu berücksichtigen sein, die sich etwa aus der Bedingung der Linearisierbarkeit der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung ergeben.
3. Experimentelle Verwirklichung der Anforderungen durch diese Kriterien.
4. Eine Erweiterung der CLARK'schen Theorie muß die Möglichkeit beinhalten auch für optisch verschieden stark steuernde Körper, wie etwa für die polykristallinen Proben, den Strahlungs-Beitrag zur Wärmeleitung berechnen zu können.

Während nun die Ergebnisse fast aller bisherigen Arbeiten über die Wärmeleitung in Olivinen darin übereinstimmen, daß der Anteil der Temperatur-Strahlung zum Energie-Transport bei hohen Temperaturen ganz erheblich ins Gewicht fällt, sind während der letzten Jahre sehr widersprüchliche Aussagen darüber veröffentlicht worden, inwieweit neben Photonen und Phononen noch andere Mechanismen zum Wärmetransport beitragen können. Vermutungen z.T. deutlich spekulativen Charakters, daß etwa durch Exzitonen-Wanderung im oberen Erdmantel eine mit der Temperatur exponentiell ansteigende Wärmeleitfähigkeit zu erwarten sei, die dem Betrag nach schon bei gemäßigten Temperaturen dem Wärmetransport durch Strahlung vergleichbar wäre, (LAWSON et al., 1958 ; LUBIMOVA, 1967) sind nie explizit entkräftet worden. Statt dessen haben Autoren, die anderer Meinung sind, sich damit begnügt, einen solchen Beitrag oder auch den möglichen Beitrag von Ladungs-Transport-Mechanismen lediglich als unbedeutend zu unterschlagen (SCHATZ et al., 1972; KINGERY et al., 1954). Sicherlich konnte nach dem damaligen Stand der Kenntnisse über solche Mechanismen kein klares Bild über deren Relevanz für den Wärmetransport gewonnen werden. Die Anstrengungen jedoch, die innerhalb der jüngsten Zeit auf die detaillierte experimentelle Erforschung, sowohl der Absorptions-Spektren als auch der elektrischen Leitfähigkeiten der Olivine verwendet worden sind, und die umfassenden,

intensiven Analysen und Interpretationen des breiten Beobachtungsmaterials (u.a. NITSAN und SHANKLAND, 1976; DUBA, 1976; SHANKLAND, 1975) erlauben heute und verpflichten zugleich, alle jene Wärmetransport-Mechanismen quantitativ abzuschätzen, die mit dem Transport von Ladungsträgern oder von sich aus diesen zusammensetzenden angeregten Systemen verbunden sind. Denn wenn dermaßen erhebliche Anstiege der Wärmeleitung mit wachsender Temperatur zur Diskussion stehen, wie sie etwa der Temperatur-Strahlung zugesprochen werden müssen, und zugleich die Ergebnisse einer experimentellen Bestimmung der totalen Wärmeleitfähigkeit auf noch höhere Temperaturen im Erdinnern extrapoliert werden sollen, dann ist es eine Minimalforderung, die ursächlichen Mechanismen und deren Anteile am Anstieg zu identifizieren.

Damit ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit angezeigt: Quantitative Abschätzung des Beitrages zur Wärmeleitung durch

Exzitonen-Wanderung

ambipolaren Ladungs-Transport in Energie-Bändern,

unipolaren Ladungs-Transport in Energie-Bändern,

unipolaren Ladungs-Transport zwischen lokalisierten Energie-Niveaus (z.B. 'Elektronen-Hopping')

Ionen-Transport ;

verbunden damit sind

1. Eine Analyse der heute vorliegenden Interpretationen des optischen Absorptions-Spektrums von Olivin im Hinblick darauf, mögliche Mechanismen zu identifizieren, die zur Wärmeleitung beitragen können.
2. Eine Analyse der heute vorliegenden Interpretationen der Meßergebnisse über die elektrische Leitfähigkeit von Olivin im Hinblick darauf, ob und inwieweit die mit dem beobachteten Ladungs-Transport in Zusammenhang zu bringenden möglichen Mechanismen auch zum Energie-Transport beitragen können.

Unmittelbar verbunden mit dem Anspruch auf zuverlässige Kenntnisse von den thermischen Leitfähigkeiten des Olivin, sowohl was deren absoluter Betrag, als auch deren Variation mit dem Druck oder der Temperatur betrifft, ist ein weiterer wichtiger Punkt: die Forderung nach Erhöhung der Meßgenauigkeit.

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse differieren nämlich z.T. ganz erheblich, je nachdem welche Meßmethode oder welches zugehörige Auswertungskalkül verwendet worden ist.

So sind etwa die systematisch bedingten Unsicherheiten der Meßergebnisse von SCHATZ et al. (1972) durch den Einbau einiger unsicherer Annahmen in ihr Auswertungs-Kalkül derart groß, daß lediglich eine grobe Abschätzung der Temperatur-Variation der Wärmeleitfähigkeit möglich ist, was jede quantitative Interpretation vereitelt, die auf die Identifizierung und auf die Extrapolation der Beiträge der verschiedenen Leitfähigkeits-Mechanismen abzielt. Andere Autoren wiederum setzen sich darüber hinweg - oder aber, es scheint ihnen gar nicht bewußt - daß ihre verwendeten Auswertungs-Kalküle den realen physikalischen Verhältnissen gar nicht gewachsen sind. Während etwa KANAMORI et al. (1968) mit ihrer ÄNGSTRÖM-Methode am freien Stab zu verfälschten Meßergebnissen durch Einsetzen der Energie-Abstrahlung aus dem Probeninneren kommen, ist es bei den Hochdruck-Experimenten etwa von FUJISAWA et al. (1968) oder STAUDACHER (1972, Wellen-Methode) der völlig unterschlagene Einfluß der Proben-Umgebung auf die Temperatur-Verhältnisse im Probeninnern, der ihr Auswertungs-Kalkül fehlerhaft werden läßt. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß z.B. die letztgenannten Experimentatoren trotz Verwendung sowohl derselben Meß-Methode als auch desselben Auswertungs-Kalküls aufgrund verschiedener Proben-Umgebung zu unterschiedlichen Resultaten am gleichen Material gelangen. Es hat den Anschein, als ob die experimentelle Herausforderung, die mit dem Messen bei hohen Drucken und hohen Temperaturen verbunden ist, die Anstrengungen der Experimentatoren allzusehr auf einen technischen Sektor gelenkt hat, worunter die Fortentwicklung der unerläßlichen Forderung, definiert zu messen, gelitten hat.

Für den hier durchzuführenden Hochtemperatur-Hochdruck-Versuch, bei dem zugleich die Wärmeleitfähigkeit und die Temperatur-Leitfähigkeit bestimmt werden sollen, bietet sich das von ANDERSSON und BÄCKSTRÖM (1972) bei Temperaturen bis 400K und Drucken bis 30Kb an Polymeren praktizierte Verfahren an: eine modifizierte ÄNGSTRÖM-Methode. Das Auswertungs-Kalkül dieser Autoren kann jedoch nicht übernommen werden - die weit geringeren Leitfähigkeiten der Polymere gegenüber denjenigen der Olivine gestatten näherungsweise eine Vernachlässigung der Proben-Umgebung - und im

Sinne der oben herausgestellten Forderungen muß sich diese Arbeit konsequenterweise mit zum Ziel setzen:

Entwicklung eines Auswertungs-Kalküls zur ÅNGSTRÖM-Methode, das den Einfluß der Proben-Umgebung durch Beachtung und Erfüllung der Randbedingungen der Wärmeleitungs-Gleichung berücksichtigt.

Voraussetzung dazu ist

Bestimmung der thermischen Leitfähigkeiten des die Probe umgebenden Materials in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, soweit diese Daten nicht schon bekannt (z.B. vom Stahl der Druck-Kammer) sind.

Als solches Material wird sowohl gebrannter Pyrophyllit als auch NaCl verwendet, beides Materiale, die sich in der Hochdruck-Technik vorteilhaft bewährt haben, wo wie hier Kolben-Zylinder-Apparaturen Verwendung finden.

Auf bisherige Messungen der thermischen Leitfähigkeiten von Pyrophyllit durch BRIDGEMAN (1948, Raumtemperatur, Druck bis 20Kb) oder von gefeuertem Talk durch HUGHES et al. (1967) läßt sich von vornherein nicht zurückgreifen, da nach den Untersuchungen von CARTE (1955) die thermischen Eigenschaften von Pyrophyllit durch unterschiedliches Brennen unterschiedlich stark beeinflußt werden.

Bis heute muß es als ungelöstes Problem betrachtet werden, welche strukturellen Veränderungen im Prophyllit vonstatten gehen, das hohen Temperaturen und auch Drucken ausgesetzt wird, und wie das daraus sich ergebende Produkt genau in einem Phasen-Grenz-Diagramm einerseits der Polymorphen: Andalusit, Kyanit und Sili-manit, andererseits der Mischphase Mullit plus Quarz einzuordnen ist. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit kein Anspruch erhoben werden kann, etwa aufgrund einer systematischen Verfolgung der thermischen Eigenschaften bei variierenden Zustandsgrößen, zur Lösung dieses Problems beizutragen, und obwohl zur Verfolgung des Hauptziels lediglich Kenntnisse von den thermischen Leitfähigkeiten dieses Materials in der Eigenschaft einer Proben-Umgebung notwendig sind, soll jedoch nicht auf die Diskussion solcher Beobachtungen verzichtet werden, die sich im Lichte der oben angedeuteten Problematik erwähnenswert erweisen.

An bisherigen Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit (K) oder Temperatur-Leitfähigkeit (D) von Kochsalz NaCl liegen vor, die Ergebnisse von BRIDGEMAN (1940, K bis 24kb und bei Raumtemperatur), FUJISAWA et al. (1968, D bis 50kb und 1300K), STAUDACHER (1972, D bis 20kb und 300K) und ALM et al. (1975, K bis 40kb und 400K).

Soweit diese Messungen unter dem Aspekt der oben angedeuteten Kritik an den einzelnen Auswertungs-Kalkülen verwertbar sind, sollen sie als Ergänzung der eigenen Untersuchung dienen.

Schließlich muß ein unverzichtbares Ziel jeder Arbeit sein, die Glaubwürdigkeit ihrer durch neuere Verfahren erhaltenen Meßergebnisse wenigstens grob nachzuweisen, indem sie ihre Ergebnisse mit denjenigen anderer Autoren dort vergleicht, wo dies als sinnvoll erachtet werden kann. Da zum einen unter den beiden thermischen Leitfähigkeiten die Wärme-Leitfähigkeit bezüglich ihrer experimentellen Bestimmung unabhängig davon ist, ob das Auswertungs-Kalkül die Proben-Umgebung berücksichtigt oder nicht, zum anderen ein Vergleich von Meßergebnissen sich auf definiertes Probenmaterial beziehen sollte, bieten sich die an polykristallinem, synthetischen Forsterit bei Normal-Druck sowohl von KINGERY et al. (1954, bis 1450K) als auch von SCHATZ et al. (1973, bis 1700K) bestimmten Wärmeleitfähigkeiten an:

Damit festgelegt ist also das abschließend zu nennende Ziel:

Experimentelle Bestimmung der Variation der Wärmeleitfähigkeit bei veränderlicher Temperatur an polykristallinem, synthetischen Forsterit.

Da der Autor dem Leser eine einheitlich über alle Kapitel geltende Begriffsbezeichnung zur Verfügung stellen möchte, die am Schluß der Arbeit dargestellt ist, ist es nicht immer möglich gewesen, die Symbole so zu verteilen, daß eine Kollision unterschiedlicher Begriffe ausgeschlossen wäre. Deshalb mußte in einigen wenigen Fällen von Symbolen abgewichen werden, die innerhalb bestimmter Arbeitsbereiche üblich sind. So bedeuten z.B. α Absorptions-Koeffizient statt thermischer Ausdehnungskoeffizient, K Wärmeleitfähigkeit statt Kompressions-Modul.

2. DEFINITION DER THERMISCHEN LEITFÄHIGKEITEN

AN HAND DER PHÄNOMENOLOGISCHEN GESETZE IM KONTINUUM

Welche Temperatur-Verteilung sich in einem Kontinuum bei vorgegebener Anordnung von Wärmequellen und -senken (Randbedingungen) einstellen wird und wie schnell diese Temperatur-Verteilung auf eine zeitliche Änderung der Randbedingungen reagiert, wird durch die zwei Material-Konstanten Wärmeleitfähigkeit K bzw. Temperaturleitfähigkeit (Diffusivity) D bestimmt:

2.1 Wärmeleitfähigkeit

Wird durch Vorgabe von örtlich verteilten Wärmequellen und -senken in einem Festkörper ein Temperaturgradient ∇T erzeugt, so stellt sich gleichzeitig damit an jedem Ort ein definierter Wärmestrom $\vec{j}$ ein, d.i. die pro Zeiteinheit dt durch eine Einheitsfläche dA geströmte Wärmemenge dQ

$$\vec{j} = \frac{dQ}{dA dt} \cdot \vec{n} \quad (2.1)$$

($\vec{n}$ Einheitsvektor der Flächennormale)

In weiten Bereichen der umgebenden Temperatur T und des Temperaturgradienten ∇T * wird beobachtet, daß $\vec{j}$ und ∇T durch einen linearen Zusammenhang verknüpft sind:

$$\vec{j} \sim \vec{\nabla T} \quad (2.2)$$

Diese Proportionalität wird durch einen Tensor $K_{\mu\nu}$ beschrieben. Er heißt Wärmeleitfähigkeit und seine Größe ist eine Eigenschaft des Materials:

$$j_{\mu} = -K_{\mu\nu} \nabla_{\nu} T \quad (2.2a)$$

Der Tensor drückt die Anisotropie der Wärmeleitung aus, was bei sehr vielen Kristall-Typen zu erwarten ist, falls sie als Einkristalle untersucht werden. In polykristallinen Proben wird die Wärmeleitung isotrop und der Tensor kann zum Skalar

* nämlich dort - wie in Abschnitt 6.1 gezeigt wird - wo der Wärmestrom durch Strahlung noch durch eine lineare Beziehung mit ∇T approximiert werden darf

reduziert werden:
$$\vec{j} = -K \vec{\nabla} T \quad (2.2b)$$

Wie in 10.3.1 näher beschrieben, kann auch im Falle des nicht-polykristallinen, anisotropen Pyrophyllit die Betrachtung des Wärmetransports auf eine Ebene isotroper Wärmeleitfähigkeit beschränkt werden, und so soll unter K hier stets ein Skalar verstanden werden.

Weiterhin soll vorausgesetzt sein, daß K zwar abhängig von T , aber keine explizite Funktion des Ortes ist, d.h. daß K eine makroskopische Größe ist, die über die örtliche Verteilung etwa von mikroskopischen Einschlüssen anderer Phasen oder anderer Materialien mittelt. Die implizite Abhängigkeit von K vom Ort $\vec{x}$ kommt durch $T=T(\vec{x})$ zustande.

2.2 Differentialgleichung der Wärmeleitung und Temperaturleitfähigkeit

Ist K_L die durch Bewegungen alleine von Kristallgitter-Teilchen nicht verschwindender Massen (Elektronen, Atomkerne) definierte Wärmeleitfähigkeit, dann ergibt sich daraus ein Beitrag ($\vec{j}_L = -K_L \vec{\nabla} T$) zum Gesamt-Wärmestrom $\vec{j}$. Die in einem Volumen V (mit den Oberflächenelementen dA) pro Zeiteinheit erzeugte Wärme ist

$$\int_V c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} dV \quad (2.3)$$

(c_p spezifische Wärme bei konstantem Druck p , ρ Dichte). Wird mit $\dot{Q}_V$ die pro Zeit- und Volumen-Einheit produzierte Wärmemenge durch innere Wärmequellen bezeichnet, und beachtet, daß der Betrag (2.3) nach der Energieerhaltung aufgebracht werden muß durch diese innere Wärmeproduktion und der Differenz des in das Volumen V hinein- und hinausfließenden Stroms $\vec{j}_L$, dann gilt

$$\int_V c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} dV = - \int_A \vec{j}_L \cdot d\vec{A} + \int_V \dot{Q}_V dV \quad (2.3a)$$

oder differentiell

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_L + \dot{Q}_V \quad (2.3b)$$

Als lokale Verteilung von inneren Wärmequellen kommt innerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit nur die durch Temperaturstrahlung bedingte über alle Wellenlängen zu integrierende

spektrale Differenz von emittierter und absorbiertener Strahlungsenergie in Betracht (siehe hierzu 4.1):

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_L + \int_0^{\infty} d\lambda (n_\lambda^2 \alpha_\lambda J_\lambda - n_\lambda^2 \alpha_\lambda I_\lambda) \quad (2.4)$$

- (λ Wellenlänge der Temperaturstrahlung,
 n_λ Brechungsindex, α_λ Absorptionskoeffizient,
 J_λ Plancksche Schwarzkörper-Funktion,
 I_λ Intensität der Strahlung)

Es soll nun zum Zweck der Lösbarkeit (s. Kap. 7) der Differentialgleichung (DGL) (2.4) angenommen werden, daß unter bestimmten Voraussetzungen (siehe 6.1)

1. der Strahlungsterm sich als Divergenz eines Wärmestroms darstellen läßt

$$-\dot{Q}_V = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{RAD} \quad (2.5)$$

2. dieser Wärmestrom durch Strahlung (ebenso wie der oben angegebene) proportional zum Temperaturgradienten ist:

$$\vec{J}_{RAD} \sim \vec{\nabla} T \quad (2.6)$$

oder durch Einführung einer Wärmeleitfähigkeit durch Temperaturstrahlung K_{RAD}

$$\vec{J}_{RAD} = -K_{RAD} \vec{\nabla} T \quad (2.6a)$$

Mit

$$K = K_L + K_{RAD} \quad (2.7)$$

reduziert sich (2.4) auf

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (K \vec{\nabla} T) \quad (2.8)$$

oder, da die Wärmeleitfähigkeit nicht explizit vom Ort abhängt

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -K \Delta T - \frac{\partial K}{\partial T} (\vec{\nabla} T)^2 \quad (2.8a)$$

Unter der weiteren Annahme, daß der 2. Term rechts gegen den ersten vernachlässigt werden darf - wofür die hinreichenden Bedingungen ebenfalls in 6.4 kalkuliert werden - resultiert schließlich die DGL der Wärmeleitung in der Form

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \Delta T = 0 \quad (2.9)$$

mit der Temperaturleitfähigkeit (Diffusivity)

$$D = \frac{k}{\rho \cdot c} \quad , \quad (2.9a)$$

ebenfalls eine Materialkonstante.

Sie beschreibt die Fähigkeit des Materials zeitliche Temperatur-Variationen rasch durchzulassen, während die Wärmeleitfähigkeit ein Maß dafür ist, welcher Betrag an Wärmeenergie transportiert werden kann.

In den folgenden Kapiteln wird oft auch der Begriff des Wärme-Widerstandes gebraucht. Diese Größe ist definiert als der Kehrwert der Wärme-Leitfähigkeit.

3. THEORETISCHE BESCHREIBUNG DES TRANSPORTS VON WÄRME-ENERGIE IN KRISTALLEN UNTER DEM ASPEKT VARIABLER TEMPERATUREN - BISHERIGE EXPERIMENTELLE ARBEITEN

Die Temperatur-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ist schon seit längerer Zeit Gegenstand der Arbeiten zahlreicher Experimentatoren und Theoretiker. Die wenigen bis heute bei sehr hohen Temperaturen ($T > 1000\text{K}$) meist an Kristallen mit einfacher Gitter-Struktur durchgeführten Experimente sind jedoch zum großen Teil sehr ungenau. Gewöhnlich ist die große Unsicherheit durch den Beitrag der Temperatur-Strahlung zur Wärmeleitung bedingt.

Die theoretische Beschreibung des Wärmetransportes ist bis heute noch nicht zufriedenstellend abgeschlossen. Dies gilt ganz besonders für den Teil der Theorie, innerhalb dessen versucht wird, zu analytisch geschlossenen Aussagen zu gelangen.

Wärmeleitungs-Mechanismen, die mit dem Kristall-Gitter verbunden sind, stellen sich in einer so hohen Komplexität dar, daß Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit nur über Näherungen möglich werden, deren Konsequenzen nicht immer überschaubar sind. Dies ist umso mehr der Fall, je komplizierter die Kristall-Struktur ist (Forsterit hat 28 Atome pro Einheits-Zelle!).

Der Beitrag der Temperatur-Strahlung zur Wärmeleitung bei hohen Temperaturen kann bis heute nur theoretisch beschrieben werden, falls für den im Kristall herrschenden Temperatur-Gradienten gewisse mit der Strahlungs-Extinktion im Zusammenhang stehende Bedingungen erfüllt sind.

3.1 Überblick über bisherige experimentelle Arbeiten

Auf die wenigen experimentellen Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit oder der Temperatur-Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur, die bisher an Olivinen durchgeführt worden sind, ist schon in der Einleitung (S. 6 ff) hingewiesen worden.

Daneben gibt es eine Reihe von Hochtemperatur-Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Metall-Oxiden. GODFREY

et al. (1965) haben Ergebnisse für UO_2 ($T < 1370\text{K}$) erhalten, KINGERY et al. (1954), MCQUARRIE (1954), LEE und KINGERY (1960), TRUESDALE et al. (1960), MCCLELLAND und ZEHMS (1960), HEDGE (1963), ELSTON et al. (1964) und FULKERSON und WILLIAMS (1966) für Metall-Oxide wie Al_2O_3 , MgO oder BeO (z.T. $T < 2000\text{K}$).

Zusätzlich sind experimentelle Untersuchungen auf Halbleiter konzentriert worden. SHANKS et al. (1963), GLASSBRENNER und SLACK (1964), STEEMEIER und KUDMAN (1966) und FULKERSON et al. (1968) haben mit Si, Ge und III-V-Verbindungen experimentiert ($T < 1300\text{K}$).

Ultrahoch-Temperatur-Experimente (z.T. $T \leq 3800\text{K}$) an Mb, Ta und Graphit sind von RASOR und MCCLELLAND (1960) ausgeführt worden.

3.2 Am Wärme-Transport beteiligte Mechanismen

Viele 'Teilchen' (ob mit oder ohne Ruhemasse) und sich daraus zusammensetzende Systeme können Energie durch den Kristall transportieren: sei es Energie, die mit den Oszillationen der Gitter-Atome (Phononen) verbunden ist, die kinetische Energie von bewegten, Ladung tragenden Teilchen (Elektronen oder Löcher), die Aktivierungs-Energie angeregter Systeme (Exzitonen) oder die in den elektromagnetischen Feldern der Temperatur-Strahlung steckende Energie (Photonen). Sie alle müssen bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen berücksichtigt werden.

(Mit Ionen-Wanderung verbundene Wärmeleitungs-Effekte sollen hier nicht diskutiert werden, da besonders bei hohen Drucken ein relevanter Beitrag zum Energie-Transport dieses Mechanismus nicht unterhalb 1700K zu erwarten ist (SHANKLAND, 1975)).

3.2.1 Wärme-Transport durch Phononen

Die Vorstellung, daß die thermische Bewegung der Kristallgitter-Atome ein hauptsächlichlicher Mechanismus ist, der einen Energie-Transport im Festkörper ermöglicht, ist schon vor der letzten Jahrhundertwende diskutiert worden. Eine weitgehend zufriedenstellende, analytisch geschlossene Berechnung der Wärmeleitfähigkeit selbst für einfache Gitter-

Strukturen hat allerdings aufgrund der Komplexität der Problematik bis heute nicht entwickelt werden können.

Mit der in diesem Abschnitt Abriß-artig ausgeführten Darstellung theoretischer Konzeptionen und grundlegender Begriffe, die heute zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit K Verwendung finden, ist zweierlei beabsichtigt. Zum einen sollen Begriffe, mit denen in der Diskussion der Meßergebnisse in Kap. 10 argumentiert wird, kurz entwickelt werden, zum andern ist für eine kritische Anwendung der verschiedenen theoretischen Ergebnisse über die Wärmeleitfähigkeit unerlässlich, die Problematik zu skizzieren, die mit den entsprechenden quantentheoretischen Überlegungen verbunden sind.

Hier entwickelte Begriffe finden sich in ausführlicher Darstellung in den einschlägigen Werken von BORN und HUANG (1968), KITTEL (1970), SEITZ (1940), ZIMAN (1965) und MARADUDIN et al. (1971); für einen breiten Überblick über den Stand der Wärmeleitfähigkeits-Theorien sei auf PARROTT und STUCKES (1975) verwiesen.

3.2.1.1 Normal-Moden der Gitterschwingungen

Kristalgitter-Atome werden in einer regelmäßigen Anordnung arrangiert durch eine Summe von komplizierten interatomaren Kräften, die repulsiven und attraktiven Charakters sind. Sie können um ihre Ruhelage so schwingen, daß sich eine wellenförmige Fortpflanzung ihrer Auslenkung S ergibt. Die für die Gitterdynamik grundlegenden Begriffe ergeben sich schon aus der 'Harmonischen Näherung', die die mit der Auslenkung S verbundenen 'Rückstell'-Kräfte proportional zu S beschreibt.

Wegen der großen Anzahl der wechsel-wirkenden Gitteratome sind die Schwingungen äußerst komplex. Wie jede andere Schwingung können sie jedoch analysiert werden in Termen sogenannter 'Normal-Moden' (normal modes): Die Lösung der Bewegungsgleichung der klassischen Gitterdynamik für ein harmonisches Kraftfeld führt zu Eigenfrequenzen der Gitter-Schwingungen

$$\omega = \omega_q^j = \omega(q^j) \quad (3.1)$$

die vom Wellen-Vektor q

und der Polarisation j der Welle abhängen (q zeigt in Richtung der Wellen-Ausbreitung, $|q| = 2\pi/\text{Wellenlänge}$). Dabei zeigt es sich, daß die Wellen-Vektoren nicht kontinuierlich verteilt sind. Die Forderung nämlich, die mit periodischen Randbedingungen verbunden ist (in einer Entfernung von N Elementarzellen-Längen a sollen sich die physikalischen Eigenschaften, wie etwa die Auslenkung, wiederholen) resultiert darin, daß sich nur Schwingungen ausbreiten können, deren Wellen-Vektor q ein Vielfaches des N -ten Teiles einer der Basis-Vektoren $\vec{e}$ im reziproken Gitter beträgt (Das reziproke Gitter ist orthogonal zum Kristall-Gitter). Wegen des hohen Betrages der Zahl N können die q -Werte jedoch als im q -'Raum' quasi-kontinuierlich verteilt angesehen werden.

Aufgrund einer weiteren Eigenschaft der Normal-Moden (q, j), nämlich daß die Eigenfrequenzen ω der Gitterschwingungen bei der Betrachtung eines um einen reziproken Gitter-Vektor $\vec{K}$ größeren Wellen-Vektors gemäß $\omega_{q+K}^j = \omega_q^j$ reproduziert werden, läßt sich die Betrachtung des Frequenz-Spektrums (3.1) reduzieren auf die 1. BRILLOUIN-Zone (BZ.)

$$1. \text{ BZ.: } -\frac{|\vec{K}|}{2} \leq q \leq \frac{|\vec{K}|}{2} \quad (3.2)$$

In Abb. 3.1 ist für den Fall eines Kristall-Gitters mit zwei Atomen pro Elementar-Zelle ein typisch vorkommendes Frequenz-Spektrum (3.1) schematisch dargestellt. Pro Atom in der Elementar-Zelle treten 3 Polarisations-Richtungen (j) auf, die zu verschiedenen Frequenzen ω führen (L Longitudinal-, T Transversal-Wellen). Die Moden der Schwingungen, die zu den drei unteren Kurven gehören, werden 'akustisch' genannt, weil ihre Frequenzen in der Näherung langer Wellenlängen gegen Null gehen und die zugehörigen Wellenausbreitungs-Geschwindigkeiten identisch sind mit den Festkörper-'Schallgeschwindigkeiten' v_p und v_s für Kompressions-(p) und Scher-(s)-Wellen. (Es ist in der Festkörpertheorie üblich, schlicht von Schallgeschwindigkeit zu sprechen). Die drei oberen Äste stellen Moden dar, die als 'optisch' bezeichnet werden, weil ihre Frequenzen im infraroten Frequenz-Bereich liegen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Normal-Moden ist der Abb. 3.1 zu entnehmen: Nur im Bereich kleiner $|q|$ -Werte variieren die Eigenfrequenzen der akustischen Moden annähernd

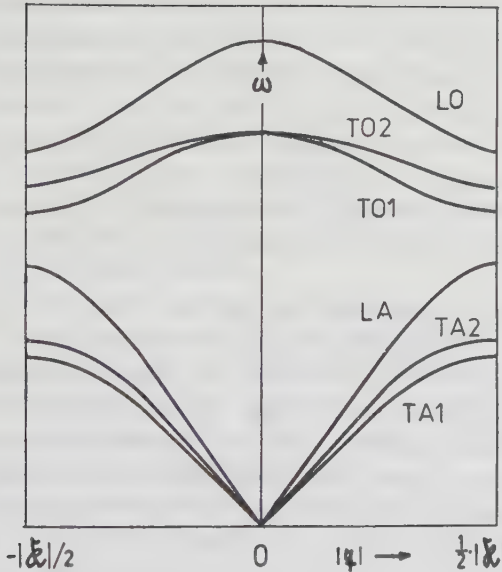


ABB. 3.1 Schematische Darstellung von Dispersions-Kurven für die Gitterschwingungen (3.1) innerhalb der 1. BRILLOUIN-Zone für ein Kristallgitter mit zwei Atomen pro Elementarzelle.
A=akustisch, O=optisch, L=longitudinal, T=transversal.

linear mit $|q|$, sonst stellen die Relationen (3.1) Dispersions-Beziehungen dar.

3.2.1.2 Das Phononen-Konzept

Im Gegensatz zu den oben dargestellten Begriffen, die im Rahmen der klassischen Gitterdynamik entwickelt worden sind, kann die Frage, wie die Energie E über die Moden (q, j) verteilt ist, nur durch quantentheoretische Betrachtungen beantwortet werden. Sie zeigen, daß man sich unter den verschiedenen Moden voneinander unabhängige, harmonische Oszillatoren vorzustellen hat, für die als allein mögliche Energiewerte die diskreten Beträge

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad (3.3)$$

$$\text{mit den Quantenzahlen } n=0,1,2,\dots \quad (3.3a)$$

zugelassen sind. In der Quanten-Theorie des Festkörpers wird an dieser Stelle der Begriff des 'Phonons' eingeführt, in dem die Energie (3.3) interpretiert wird als sich zusammensetzend aus der Nullpunkts-Energie $\frac{1}{2}\hbar\omega$ (bedingt durch die HEISENBERG'sche Unschärfe-Relation) und einer Summe von Energien $\hbar\omega$, die mit n Phononen der Frequenz ω verbunden ist. Dies bedeutet, daß eine Änderung in der Energie (3.3) einer angeregten Normal-Mode nur in Portionen von $\hbar\omega$ erfolgen kann. Danach sind

Phononen: Anregungs-Quanten der Normal-
Moden von Gitter-Schwingungen. (3.4)

Der Umstand, daß den Phononen neben der Energie $\hbar\omega$ auch ein Impuls $\hbar\mathbf{q}$ zugeschrieben werden kann (streng genommen besitzen sie nur einen 'Quasi-Impuls', wie im nächsten Abschnitt beschrieben) charakterisiert sie einerseits als Teilchen. Andererseits besitzen sie keine Masse und trotz der Konstanz des Gesamt-Energieinhalts eines Kristall-Gitters ist ihre Anzahl nicht fest: Sie können erzeugt und vernichtet werden.

Phononen derselben Mode $\omega_{\mathbf{q}}^j$ sind ununterscheidbar und EINSTEIN-BOSE-verteilt, d.h. der Quanten-statistisch beschriebene Mittelwert ihrer Anzahl im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T ist gegeben durch

$$\langle n_{\mathbf{q}}^j(\omega) \rangle = \left(e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}^j}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \quad (3.5)$$

(heute meist PLANCK-Funktion genannt), wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante bedeutet.

(Für sehr hohe Temperaturen ergibt sich daraus annähernd die bekannte BOLTZMANN-Verteilung

$$\langle n_{\mathbf{q}}^j(\omega) \rangle \approx e^{-\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}^j}{k_B T}}, \quad (3.5a)$$

woraus dann nach (3.3) ein mittlerer Moden-Energieinhalt $k_B T$ folgt).

3.2.1.3 Näherungs-Ansätze, Probleme und Ergebnisse bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit durch Phononen-Prozesse

Mit Hilfe des Phononen-Konzepts, das die Beschreibung der Vibrations-Bewegung einer sehr großen Zahl von Gitter-Atomen aufgrund zunächst betrachteter Normal-Moden ersetzt durch das

Bild eines Phononen-'Gases' (in Analogie zu einem Molekül-Gas), ist es zwar sofort möglich, den durch ein Kristall-Gitter mit Volumen V fließenden Wärmestrom $\vec{j}_L$ formal anzugeben:

$$\vec{j}_L = \frac{1}{V} \sum_{q,j} \bar{n}_q^j \hbar \omega_q^j v_q^j \frac{q}{|q|} \quad (3.6)$$

$\bar{n}_q^j$ mittlere Zahl der Phononen, die zur Mode (q,j) gehören (Phononen-Verteilungs-Funktion),

$\hbar \omega_q^j$ Phononen-Energie,

v_q^j Phononen-Geschwindigkeit.

Es stellen sich jedoch dann bei der Verfolgung des Zieles, (3.6) auszuwerten, zwei Probleme ein, die bis heute die Bemühungen und Vorgehensweise innerhalb des Teils der Quantentheorie des Festkörpers bestimmen, der sich mit dem Wärmetransport im Kristall beschäftigt.

1. Wird für die Phononen-Verteilungs-Funktion $\bar{n}_q^j$ wie beim thermischen Gleichgewicht die PLANCK-Verteilung (3.5) eingesetzt, dann verschwindet der Wärmestrom $\vec{j}_L$ wegen der symmetrischen Beziehung $\omega_{-q}^j = \omega_q^j$. Die Existenz eines Temperatur-Gradienten ∇T , der einen beobachtbaren Wärmefluß mit sich bringt, wird demnach als Ursache für eine Störung der PLANCK-Verteilung (3.5) angesehen. Es ist eines der Hauptprobleme innerhalb der Quanten-Theorie des Festkörpers, die mittlere Phononenzahl $\bar{n}_q^j$ durch Betrachtung sämtlicher relevanter Wechselwirkungs-Mechanismen der Phononen zu bestimmen.

2. Um die Beträge sämtlicher Moden (q,j) etwa in (3.6) aufzuaddieren, ist es nötig, die Summe über die quasikontinuierlich verteilten q -Werte durch eine Integration über eine kontinuierliche Variable zu ersetzen. Als solche wird die Phononen-Frequenz ω verwendet:

$$\sum_{q,j} \rightarrow \sum_j \int_0^\infty d\omega Z^j(\omega) \quad (3.7)$$

wobei $Z^j(\omega)$ die aus der Dispersions-Relation $\omega = \omega^j(q)$ zu ermittelnde Zustandsdichte für die Polarisation j ist, und angibt, wieviele Moden (q,j) im Frequenz-Intervall zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegen.

Da nun die Spektren $\omega^j(q)$ im allgemeinen sehr kompliziert sind (Olivin Fo_{100} hat eine Elementar-Zelle mit 28 Gitter-Atomen (s. Abschnitt 9.1.2), was zu der enormen Anzahl von

$3 \times 28 = 84$ Dispersions-Ästen $\omega(q)$ führt) ist man auf die Einführung von Näherungs-Modellen angewiesen, sofern keine numerische, sondern eine analytisch geschlossene Aussage etwa über den Energie-Transport oder den Energie-Inhalt im Kristall-Gitter gemacht werden soll. Das bis heute weitgehend verwendete Näherungs-Modell ist dasjenige von DEBYE (1912).

3.2.1.3.1 Die DEBYE-Näherung

läßt sich kurz zusammengefaßt durch drei Schritte charakterisieren (s. dazu Abb. 3.2 a und b):

1. Es werden analog zum elastisch isotropen Kontinuum nur akustische Moden betrachtet, die alle die gleichen, von der q -Richtung unabhängigen Schallgeschwindigkeiten v_p (p Longitudinal-Welle) oder v_s (s Transversal-Welle) besitzen:

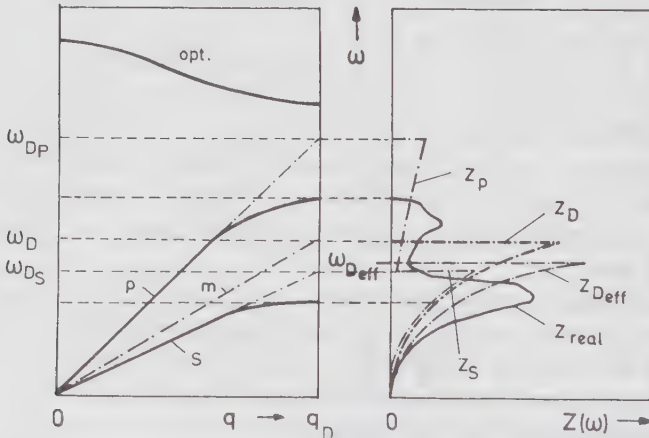


ABB. 3.2a Schematische Darstellung eines Phononen-Spektrums. ω Phononen-Frequenz, q Wellenvektor, p Longitudinal-Wellen, s Transversal-Wellen, m Ast für Wellen mittlerer Schallgeschwindigkeit v_m . (Verlängerte) Geraden entsprechen der DEBYE-Näherung (D) mit den Grenzfrequenzen ω_{DP} , ω_{DS} , ω_D

ABB. 3.2b Zustandsdichten Z der Phononen. Neben den DEBYE-Näherungen $Z \sim \omega^2$ (3.12) und (3.13), eine reale Zustandsdichte Z_{real} mit 'effektiver' Grenzfrequenz ω_{Deft}

$$\omega^p = v_p \cdot |q| \quad (3.8a)$$

$$\omega^s = v_s \cdot |q| \quad (3.8b)$$

Neben der Anisotropie der Phasengeschwindigkeiten ist damit also auch die Dispersion vernachlässigt.

2. Die BRILLOUIN-Zone, die den Bereich der erlaubten q -Werte begrenzt, wird durch eine Kugel desselben Volumens im q -Raum mit der maximalen Wellenzahl q_D ersetzt. Dadurch enden die drei Äste für akustische Moden (ein p -Ast für Longitudinal-Wellen und zwei sehr oft identische s -Äste für Transversal-Wellen) bei den Grenzfrequenzen

$$\omega_D^p = v_p \cdot |q_D| \quad (3.9a)$$

$$\omega_D^s = v_s \cdot |q_D| \quad (3.9b)$$

Mit der DEBYE-Näherung ist sehr oft eine weitere einschränkende Voraussetzung verbunden, die meist nicht explizit erwähnt wird, aber gerade wegen der in der Regel vorzufindenden erheblichen Differenz zwischen v_p und v_s ($v_p \approx \sqrt{3} v_s$) einen wichtigen Punkt darstellt:

3. Es werden nicht etwa nach (3.9a,b) zwei verschiedene maximale (DEBYE-)Frequenzen ω_D oder zwei verschiedene, das Spektrum gleichermaßen charakterisierende (DEBYE-) Temperaturen $\Theta_D := \frac{\hbar}{k_B} \omega_D$ zugelassen, sondern durch die Einführung einer mittleren Schallgeschwindigkeit v_m die zwei unterschiedlichen Äste s und p durch eine einzige Gerade (m)

$$\omega_q = v_m \cdot |q| \quad (3.10)$$

ersetzt, sodaß eine einzige DEBYE-Frequenz ω_D , eine einzige DEBYE-Temperatur Θ_D

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar}{k_B} v_m \cdot |q_D| \quad (3.11)$$

oder eine einzige Schallgeschwindigkeit v_m zusammen mit $|q_D|$ das Frequenzspektrum charakterisieren.

Dieser 3. Schritt ist vorteilhaft für die Auswertung von Summen über alle möglichen Moden (q, j), wie z.B. in (3.6), (3.17) oder (5.8), denn sie läßt sich mit der leicht zu findenden DEBYE-Zustandsdichte Z_D

$$Z_D(\omega) = \text{const.} \cdot \frac{\omega^2}{v_m^3} \quad \omega \leq \omega_D \quad (3.12)$$

durch eine Integration über alle Frequenzen ersetzen.

Aus dem Umstand, daß sich auch für die beiden einzelnen Äste Zustandsdichten Z^P und Z^S angeben lassen

$$Z^P = \text{const} \cdot \frac{\omega^2}{v_p^3} \quad \omega \leq \omega_D^P \quad (3.13a)$$

$$Z^S = \text{const} \cdot \frac{\omega^2}{v_s^3} \quad \omega \leq \omega_D^S \quad (3.13b)$$

(in der DEBYE-Kugel sind doppelt so viele transversale Moden unterzubringen wie longitudinale) und wegen $Z_D = Z^P + Z^S$ (für $\omega \leq \omega_D^S$) folgen die wichtigen Beziehungen

$$\Theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left(\frac{9}{4\pi \bar{m}} \right)^{1/3} \bar{v}_m \quad (3.14)$$

und

$$\bar{v}_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_p^3} + \frac{2}{v_s^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.15)$$

($\bar{m}$ mittlere Atommasse). Sie gestatten, über die aus dem elastischen Verhalten gewonnenen Daten v_p und v_s die charakteristische Temperatur Θ_D zu berechnen, so wie dies etwa HORAI et al. (1970) gemacht haben, um einen empirischen Zusammenhang zwischen Θ_D und der Wärmeleitfähigkeit vieler Silikate nachzuweisen.

Das DEBYE-Modell ist bis heute Grundlage vieler theoretischer Arbeiten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit. Ermutigend dabei sind die Erfolge, die mit Hilfe der DEBYE-Näherung bei der Berechnung der spezifischen Wärme c_v bei konstantem Volumen sowohl bei hohen als auch bei sehr tiefen Temperaturen T erzielt werden konnten. So führt die direkte Auswertung der Summe

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{q,j} \langle n_{q,j}^i \rangle = k_B \sum_{q,j} \quad (3.16)$$

für hohe Temperaturen ($T > \Theta_D$) zu dem Ergebnis

$$c_v = 3 N_A k_B \left(1 - \frac{1}{20} \frac{\Theta_D^2}{T^2} + \frac{1}{560} \frac{\Theta_D^4}{T^4} - \dots \right) \quad (3.17)$$

(N_A AVOGADRO'sche Zahl),

das übereinstimmend für sehr viele Festkörper die tatsächliche Variation ihrer spezifischen Wärme mit der Temperatur gut zu beschreiben vermag, falls die charakteristischen DEBYE-Temperaturen Θ_D in jedem einzelnen Falle angepaßt werden.

Umgekehrt werden Abweichungen zwischen dem theoretischen Ergebnis (3.17) und gemessenen Temperatur-Variation von c_v da-

zu verwendet, im Sinne einer Korrektur des DEBYE-Modells eine mögliche Temperatur-Variation des formalen Parameters Θ_D selbst zu bestimmen: $\Theta_D = \Theta_D(T)$.

3.2.1.3.2 Methoden zur Lösung der BOLTZMANN-Gleichung und zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

Die Existenz eines Temperatur-Gradienten ∇T bewirkt eine Störung der Phononen-Verteilung $\langle n_{\vec{q}}^j(\omega) \rangle$ (3.5), wie sie im thermischen Gleichgewicht herrscht. Wenn $\bar{n}_{\vec{q}}^j$ die hiervon wenig abweichende, gestörte Verteilung ist (S. 3.6), dann besagt die auf ein 'Phononen-Gas' angewendete BOLTZMANN-Gleichung, daß die Summe ihrer zeitlichen Änderungen durch Phononen-Diffusion (D) und -Streuung (S) verschwindet:

$$\frac{d}{dt} (\bar{n}_{\vec{q}}^j)^D + \frac{d}{dt} (\bar{n}_{\vec{q}}^j)^S = 0 \quad (3.18)$$

Werden nur lineare Glieder in ∇T berücksichtigt, dann resultiert für den Diffusions-Term in 1. Näherung sofort

$$\frac{d}{dt} (\bar{n}_{\vec{q}}^j)^D \approx - (\vec{v}_{\vec{q}}^j \cdot \vec{\nabla} T) \frac{\partial}{\partial T} \langle n_{\vec{q}}^j \rangle \quad (3.18a)$$

wobei $\vec{v}_{\vec{q}}^j$ die Ausbreitungs-Geschwindigkeit der Mode $(\vec{q}, j)$ oder die zugehörige Phononen-Geschwindigkeit bezeichnet. Zur Bestimmung des Streu-Terms sind nun zwei verschiedene Methoden entwickelt worden, die sich zugleich in der gesamten Berechnung der Wärmeleitfähigkeit unterscheiden.

1. Innerhalb der Variations-Methode (LEIBFRIED und SCHLÖMANN, 1954; ZIMAN, 1960; DRABBLE und GOLDSMID, 1962; PARROT, 1972) werden die Wahrscheinlichkeiten von durch verschiedene Phononen-Streumechanismen verursachten Übergängen zwischen unterschiedlichen Moden-Zuständen $(\vec{q}, j)$ mit Hilfe der Störungstheorie zu berechnen versucht, um so den Streu-Term in (3.18) zu finden. Dabei basiert diese Methode auf einem physikalischen Theorem, wonach sich die Verteilung der Moden stets so einstellen soll, daß die zeitliche Rate der Entropie-Erzeugung in Gegenwart eines Temperatur-Gradienten minimal bleibt. Berechnungen mit dieser Methode allerdings haben den Nachteil, daß sie in der Regel nur zu numerischen Ergebnissen führen, oder daß wie im Falle von LEIBFRIED et al., algebraisch geschlossene Lösungen für die Wärmeleitfähigkeit nur dann an-

gegeben werden können, wenn sehr vereinfachende Ansätze für die gestörte Phononen-Verteilung $\bar{n}_q^j$ gemacht werden. Auch die sehr spärliche Anzahl von Zwischenergebnissen, anhand derer sich eine experimentelle Verifikation ermöglichen ließe, stellt ein erheblicher Nachteil dieser Methode dar, worauf im weiteren nicht mehr näher eingegangen werden soll.

2. Innerhalb der Relaxations-Methode (KLEMENS, 1958, 1960; CALLAWAY, 1959; CARRUTHERS, 1961; GUYER und KRUMHANSEL, 1966; ROUFOSS und KLEMENS, 1973) wird versucht, ebenfalls über Störungstheoretische Berechnungen von Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Moden-Zuständen zu Relaxations-Zeiten τ_q^j zu gelangen, die im einzelnen durch die entsprechenden Streuprozesse charakterisiert sind ($\tau_q^j = \bar{\ell}_q^j / v_q^j$, $\bar{\ell}_q^j$ mittlere freie Weglänge und v_q^j Geschwindigkeit des zur Mode (q, j) gehörigen Phonons). Mit dem Streu-Term in (3.18) werden diese Relaxations-Zeiten τ_q^j in den Zusammenhang

$$\frac{d}{dt} (\bar{n}_q^j) S = \frac{\langle n_q^j \rangle - \bar{n}_q^j}{\tau_q^j} \quad (3.18b)$$

gebracht, sodaß sich in Verbindung mit (3.18a) die gestörte Phononen-Verteilung $\bar{n}_q^j$ aus der BOLTZMANN-Gleichung bestimmen läßt.

Unmittelbar aus (3.6) ergibt sich dann für den Wärmestrom

$$\vec{j}_L = \frac{k}{V k_B T^2} \sum_j \int d\omega Z^j \omega^2 \langle n^j \rangle (\langle n^j \rangle + 1) \tau^j \vec{v}^j (\vec{v}^j \cdot \vec{\nabla} T) \quad (3.19)$$

Außer $\vec{\nabla} T$ hängen alle Integranden von ω ab, wobei die Wärmeleitfähigkeit K_L als Material-Tensor in

$$\vec{j}_L = -K_L \nabla T \quad (3.20)$$

definiert ist. Für Berechnungen innerhalb dieser Methode wird dabei angenommen, daß - nahegelegt durch (3.18b) - verschiedene Phononen-Streuprozesse (i) zu der in (3.19) auftretenden Gesamt-Relaxations-Zeit nach

$$(\tau^j)^{-1} = \sum_i (\tau_i^j)^{-1} \quad \text{beitragen.} \quad (3.21)$$

3.2.1.3.3 Drei-Phononen-Streuprozesse, N- und U-Prozesse

Der wichtigste unter allen Phononen-Streuprozessen ist der Wechselwirkungs-Prozeß zwischen 3 Phononen. Er kommt in je-

dem perfekten Kristall-Gitter vor.

In den Abbn. 3.3a und b sind zwei mögliche Typen solcher 3-Phononen-Prozesse dargestellt. Beide werden Normal-Prozesse (N-Prozesse) genannt, weil neben der Erhaltung der Gesamt-Energie der Phononen

$$\hbar\omega + \hbar\omega' = \hbar\omega'' \quad (3.22)$$

auch ihr Gesamt-Impuls erhalten bleibt

$$\hbar q + \hbar q' = \hbar q'' \quad (\text{N-Proze\ss}) \quad (3.23a)$$

Gäbe es außer diesen N-Prozessen nicht weitere 3-Phononen-Prozesse, bei denen der Gesamtimpuls nicht erhalten bleibt, dann würde ein ursprünglich vorhandener Wärmestrom auch nach dem Fortfallen eines Temperatur-Gradienten aufrechterhalten bleiben und der Wärmewiderstand verschwinden. Bei Umklapp-Prozessen (U-Prozessen) trägt das Kristall-Gitter als Ganzes zum Gesamt-Impuls des Streu-Prozesses bei:

$$\hbar q + \hbar q' = \hbar q'' + \hbar \tilde{\kappa} \quad (\text{U-Proze\ss}) \quad (3.23b)$$

($\tilde{\kappa}$ beliebiger reziproker Gitter-Vektor). Der Gesamt-Impuls ist bei U-Prozessen nicht erhalten.

Innerhalb geläufigerer physikalischer Vorstellungen als der des Phononen-Konzepts, können diese Vorgänge folgendermaßen beschrieben werden. Die interatomaren Kräfte sind nicht harmonisch. Aufgrund der Anharmonizität verursacht die Anwesenheit einer Gitter-Welle eine periodische elastische Deformation, die die elastischen Konstanten des Kristalls in Raum und Zeit moduliert. Eine zweite Gitter-Welle wird durch diese Modulation gestreut, genauso wie an einem sich bewegenden 3-dimensionalen Beugungs-Gitter.

Zu Beginn des Abschnitts 5.3 wird verdeutlicht, daß die Übersetzung in die Sprache der Quanten-Theorie eines bis zur 3-ten Potenz in der Auslenkung s entwickeltes Gitterpotentials zu den hier beschriebenen 3-Phononen-Streuprozessen führt. Einer noch höheren Entwicklung des Gitterpotentials entsprechen damit Streu-Prozesse, an denen 4 oder mehr Phononen beteiligt sind.

Obwohl nun die N-Prozesse alleine nicht zum Wärmewiderstand beitragen, können sie bei dessen Berechnung nicht unterschla-

gen werden. Es läßt sich nämlich zeigen, daß durch ihre Anwesenheit die Zahl derjenigen Streu-Prozesse erhöht wird, bei denen der Gesamtimpuls erhalten bleibt (Dies geschieht dadurch, daß N-Prozesse dazu tendieren, die Phononen-Verteilung wie sie vor den den Gesamtimpuls nicht erhaltenden Streuprozessen vorlag, nach solchen Prozessen wieder herzustellen (Wieder-Verteilungs-Tendenz)).

3.2.1.3.4 Phononen-Streuprozesse durch Kristall-Fehler und durch Kristall-Begrenzungen

Jeder reale Kristall weist eine Vielzahl von Gitter-Fehlern auf, die in ihrer Wirkung als Phononen-Streuzentren sehr unterschiedliche Bedeutung haben können.

Unter den Phononen-Streuungen an Punkt-Defekten sind zu nennen ('normal' bezieht sich im folgenden stets auf Verhältnisse im ungestörten, idealen Gitter):

1. Streuung an Atomen, deren Massen von denjenigen der normalen Gitter-Atome abweichen (Isotope, Fremdatome)
2. Streuung an Atomen, die an das sie umgebende Gitter durch interatomare Kräfte gekoppelt sind, deren Kräfte-Konstanten sich von den normalen unterscheiden (Fremdatome)
3. Streuung an Gitter-Leerstellen (SCHOTTKY-Defekt)
4. Streuung an besetzten Zwischen-Gitter-Plätzen (FRENKEL-Defekt)

Punkt-Defekte sind in der Regel von Verzerrungen der nahen Kristallgitter-Umgebung begleitet, sodaß Phononen auch an den damit verbundenen Spannungs-Feldern gestreut werden. Diese Streuung hat dieselbe physikalische Ursache wie der 3-Phononen-Prozeß, nur wird durch Kristall-Defekte ein statisches Spannungs-Feld verursacht.

Kristall-Felder, die sich über größere räumliche Bereiche als die 'Punkt'-Defekte ausdehnen, kommen bevorzugt vor z.B. bei verunreinigten Kristallen, innerhalb derer sich im Laufe einer Wärme-Behandlung Fremd-Phasen absondern. Sie streuen die Phononen als größere Objekte (wenn ihr Durchmesser größer als die Phononen-Wellenlänge λ_{Ph} ist) und ihre Wirkung läßt sich beschreiben durch einen mittleren Streuquerschnitt Q : Ist N_v die Volumendichte solcher Streuobjekte und $\langle v \rangle$ die mittlere Phononen-Geschwindigkeit, dann gilt für die middle-

re Phononen-Relaxations-Zeit τ

$$\tau^{-1} = N_V \langle v \rangle Q \neq f(T) \quad (3.24)$$

Sie ist unabhängig von der Temperatur T . Ebenfalls als unabhängig von der Temperatur werden die mit einigen der oben beschriebenen Kristall-Fehlern (wie etwa Fremdatom-Einschlüsse) verbundenen Relaxations-Zeiten bestimmt (KLEMENS, 1955):

$$\tau^{-1} \sim \omega^2 \neq f(T) \quad (3.25)$$

entspricht der RALEIGH-Streuung (an Teilchen mit einem Durchmesser $\ll \lambda_{PH}$).

Für Kristalle, die eine Geschichte plastischer Verformung aufweisen, spielen Versetzungen bei der Einschränkung der Wärmeleitfähigkeit durch Gitter-Schwingungen eine wichtige Rolle. Nach Berechnungen von KLEMENS (1955) und BROWN (1967) sind auch in diesem Falle der Streuung die Phononen-Relaxationszeiten unabhängig von der Temperatur.

In polykristallinem Material wird die Wärmeleitfähigkeit besonders stark durch Phononen-Streuung an den Kristall-Grenzen beeinflusst. Detaillierte Berechnungen auf diesem Gebiet sind bis heute nicht vorhanden. Obwohl bekannt ist, daß an Kristall-Oberflächen die mittlere Phononen-Verteilung $\bar{n}_q^i$ abweicht von derjenigen die im Kristall-Inneren anzunehmen ist, kann bei Poly-Kristallen in 1. Näherung der Korngrenzen-Streueffekt nur dadurch berücksichtigt werden, daß dem Kehrwert der Gesamt-Relaxations-Zeit gemäß (3.21)

$$\tau^{-1} = \langle v \rangle / \bar{L} \neq f(\tau) \quad (3.26)$$

hinzu addiert wird ($\langle v \rangle$ mittlere Phononen-Geschwindigkeit, $\bar{L}$ mittlerer Kristallit-Durchmesser). Auch dieser Term ist unabhängig von der Temperatur.

3.2.1.3.5 CALLAWAY-Modell und ZIMAN-Limit

Die Berücksichtigung der N-Prozesse bei der Berechnung der mit den meisten Streu-Prozessen verbundenen Relaxations-Zeiten ist äußerst problematisch. CALLAWAY (1959) hat eine Methode vorgeschlagen, wonach die N-Prozesse innerhalb gewisser Näherungen formal in die Betrachtungen eingeschlossen werden können. Nach CALLAWAY besteht der Effekt der N-Prozes-

se nicht darin, das Phononen-System zur Gleichgewichts-Verteilung $\langle n_q^i \rangle$ (3.5) zurückführen, sondern zu einer Verteilung der Form

$$\bar{n}_q^i = \langle n_q^i \rangle + (u \cdot q) \langle n_q^i \rangle (\langle n_q^i \rangle + 1), \quad (3.27)$$

wobei der konstante Vektor u durch das folgende System von Beziehungen für den Gesamt-Phononen-Impuls

$$\mathcal{H} = \sum_{q,j} \hbar q \bar{n}_q^j \quad (3.27a)$$

und

$$\mathcal{H} = \sum_{q,j} \hbar q (u \cdot q) \langle n_q^j \rangle (\langle n_q^j \rangle + 1) \quad (3.27b)$$

definiert ist ($\bar{n}_q^j$ tatsächliche, gestörte Phononen-Verteilung). Diesem Ansatz liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Phononen-Verteilung (3.27) einem Phononen-'Gas' entspricht, das, soweit die Energie erhalten bleibt, im Gleichgewicht ist, sich jedoch als Ganzes mit einer Geschwindigkeit proportional dem Konstanten Vektor u fortbewegt. CALLAWAY's Formel, die eine Beziehung gibt zwischen der Wärmeleitfähigkeit K_L und den beiden, über die DEBYE-Näherung gemittelten Größen $\langle \tau_N \rangle$ (Relaxationszeit für N-Prozesse) und $\langle \tau_R \rangle$ (Gesamt-Relaxationszeiten für alle Streu-Prozesse, bei denen der Phononen-Impuls nicht erhalten bleibt), zeigt vor allen Dingen für den Fall eine wichtige Konsequenz, daß N-Prozesse sehr stark beitragen ($\tau_N \ll \tau_R$). Nur in diesem Fall nämlich ergibt sich das sogenannte ZIMAN-Limit, wonach der Wärmewiderstand K_L^{-1} sich gemäß

$$K_L^{-1} = \text{const.} \cdot \sum_i \left\langle \frac{1}{\tau_{R_i}} \right\rangle \quad (3.28)$$

additiv zusammengesetzt aus Mittelwerten reziproker Relaxations-Zeiten τ_{R_i} , die im einzelnen durch die verschiedenen Streu-Prozesse (i) charakterisiert sind. Dabei ist wichtig, daß bei diesen sämtlichen Streu-Prozessen die N-Prozesse formal nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

3.2.1.3.6 Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen

Vorweg ist festzuhalten, daß bei allen im folgenden aufgeführ-

ten Ergebnissen zu deren Berechnung die Näherung nach dem DEBYE-Modell verwendet worden ist. Ebenso zeichnen sich alle Ergebnisse durch zugrundegelegte isotrope Verhältnisse aus.

So finden LEIBFRIED und SCHLÖMANN (1954) mit Hilfe der Variations-Methode für den alleine durch 3-Phononen-Prozesse bewirkten Wärmewiderstand (Kehrwert der Wärmeleitfähigkeit K_L) im Grenzfall hoher Temperaturen ($T > \Theta$)

$$K_{L\text{ 3PH}}^{-1} = \frac{5}{12\pi^4} \cdot \left(\frac{\hbar}{k_B}\right)^3 \cdot \frac{\gamma^2}{\bar{m} \delta_V \Theta_D^3} \cdot T \quad (3.29)$$

(γ GRÜNEISEN-Parameter, $\bar{m}$ mittlere Atom-Masse, δ_V mittleres Volumen pro Atom, Θ_D DEBYE-Temperatur). Dabei stellt das Ergebnis (3.29) eine Verallgemeinerung der Berechnungen für einen kubisch-flächenzentrierten Kristall dar, bei dem die nächsten Nachbarn durch anharmonische Zentralkräfte verbunden sind. Die Anharmonizität drücken diese Autoren, basierend auf früheren Betrachtungen (LEIBFRIED und BRENIG, 1953) durch die zwei Parameter γ und Θ_D aus.

Die in (3.29) gegebene Form der Abhängigkeit des Wärmewiderstandes von allen Parametern und Zustands-Größen (damit auch der Temperatur T) wird auch durch die Berechnungen von KLEMENS, 1958 und 1969) mit Hilfe der Relaxationszeit-Methode bestätigt

$$K_{L\text{ 3PH}}^{-1} = F \left(\frac{\hbar}{k_B}\right)^3 \frac{\gamma^2}{\bar{m} \delta_V \Theta_D^3} \cdot T \quad (T \geq \Theta_D) \quad (3.31)$$

Der numerische Faktor F in KLEMENS's (K) Berechnungen, denen eine Abstraktion von einer speziellen Gitter-Struktur zugrunde liegt, steht allerdings mit

$$F_K = 0.637 \quad (3.31a)$$

in deutlichem Unterschied zu LEIBFRIED und SCHLÖMANN's (LS) Ergebnis

$$F_{LS} = 0.262 \quad (3.31b)$$

Darüberhinaus gibt es für den numerischen Faktor F weitere kontroverse Berechnungen. Nach JULIAN (1965) (J) und HAMILTON und PARROTT (1969) (HP) haben (LS) die Stärke der Phononen-Streuung überschätzt, sodaß nach diesen Autoren F_{LS} um

den Faktor 2 zu groß ist:

$$F_{JHP} = 0.131 \quad (3.31c)$$

Nach PARROTT (1972) (PA), der dieselbe einfache Variations-Methode wie (LS) benutzt hat, jedoch den Effekt des Unterschieds der Schallgeschwindigkeiten für transversale und longitudinale Moden berücksichtigt hat, ist

$$F_{PA} = 0.119 . \quad (3.31d)$$

ROUFOSSE und KLEMENS (1973) (RK) kommen schließlich in ihren neueren Ergebnissen bestimmt auf der Basis der Relaxationszeit-Methode, durch Neu-Bestimmung von Moden-Übergangswahrscheinlichkeiten zu dem sehr hohen Wert

$$F_{RK} = 3.58 . \quad (3.31e)$$

Gemäß einer detaillierten Betrachtung dieser Autoren, ist auch für Kristall-Gitter-Strukturen mit vielen Atomen pro Einheits-Zelle mit der Gültigkeit der Beziehungen (3.31) und (3.31e) zu rechnen.

Aber nicht nur über den Faktor F, der mit der Gitter-Struktur zu variieren scheint, gibt es unterschiedliche Aussagen, sondern auch über die Abhängigkeit des Wärmewiderstandes vom GRÜNEISEN-Parameter γ . Trotz der Unsicherheit, die mit F verbunden ist, meinen STEGMEIER und KUDMAN (1966) aufgrund von Vergleichen mit experimentellen Ergebnissen an Ge- und Si-Halbleitern schließen zu können, daß in (3.29) bzw. (3.31) γ besser durch $\gamma + \frac{1}{2}$ ersetzt werden solle:

$$K_{L\ 3PH}^{-1} \sim (\gamma + \frac{1}{2})^2 . \quad (3.32)$$

Da diese Autoren den GRÜNEISEN-Parameter γ über die GRÜNEISEN-Gleichung (5.14) bestimmen, die obigen Ergebnisse für den Wärmewiderstand im Gegensatz dazu jedoch einen GRÜNEISEN-Parameter γ beinhalten, der über die Volumen-Abhängigkeit der DEBYE-Temperatur Θ_D nach (5.11) definiert ist, muß dieser Korrektur-Vorschlag zweifelhaft bleiben, - das bestätigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in Kap. 10 - nach den Ausführungen in Kap. 5 können die beiden unterschiedlich definierten Parameter γ z.B. für Olivin nur unter sehr

weitgehenden Näherungen als gleich betrachtet werden.

Anhand einer Reihe von experimentellen Daten über die Variation des Wärmewiderstandes K_L^{-1} mit der Temperatur gelangen BILLARD und CABANNES (1971) zu der Feststellung, daß für einige Metall-Oxide im Bereich sehr hoher Temperaturen (100K bis 2000K) die lineare Beziehung (3.31) die realen Verhältnisse nicht exakt zu beschreiben vermag. Vielmehr lassen sich die experimentellen Ergebnisse z.T. durch die quadratische Form

$$K_L^{-1} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (3.33)$$

beschreiben. Nach diesen Autoren sind für die einzelnen Terme folgende physikalische Mechanismen verantwortlich: Der Temperatur-unabhängige Term a repräsentiert den Teil des Wärmewiderstandes, der durch Streuung der Phononen an Gitter-Fehlern (GF) zustande kommt, der zweite Term ist mit den über (3.31) beschriebenen 3-Phononen-Prozessen verbunden. Der quadratische Term schließlich repräsentiert den Teil des Wärmewiderstandes, der durch 4-Phononen-Prozesse bewirkt wird:

$$K_L^{-1} = K_{GF}^{-1} + K_{3PH}^{-1} + K_{4PH}^{-1} \quad (3.33a)$$

Diese Interpretation steht im Einklang zum einen mit den obigen Ausführungen über die additive Zusammensetzbarkeit der Kehrwerte aller durch Streu-Prozesse charakterisierten Relaxations-Zeiten nach (3.28) im Falle des ZIMAN-Limits, zum anderen mit den Temperatur-unabhängigen Relaxations-Zeiten, die mit Phononen-Streuung an Gitter-Fehlern verbunden sind (3.24), (3.25), (3.26). Hauptsächliche Unterstützung finden diese Autoren in den Ergebnissen der theoretischen Arbeit von POMERANCHUK (1941), der für Relaxation-Zeiten von 4-Phononen-Streuprozessen

$$\tau_{4PH}^{-1} = \text{const.} \cdot \omega^2 \cdot T^2 \quad (3.34)$$

abgeleitet hat, und in den Analysen von JOSHI und VERMA (1970) und JOSHI et al. (1970), die die wichtige Rolle der 4-Phononen-Prozesse für Silizium bei sehr hohen Temperaturen aufgrund mehrerer experimenteller Ergebnisse bestätigt sehen.

Vor dem Hintergrund der obigen Ausführungen läßt sich zumindest erwarten, daß 4-Phononen-Prozesse dann eine wichtige Rolle spielen werden, wenn die Anharmonizität der interatomaren Kräfte besonders groß ist.

3.2.1.4 Kritische Beurteilung der theoretischen Ergebnisse

Im Hinblick auf die Komplexität, die durch die Vielzahl der möglichen Streu-Mechanismen für Phononen bedingt ist, stellt sich die Frage, als wie sicher die oben dargestellten Ergebnisse anzusehen sind. Von besonderem Interesse ist dabei, die theoretischen Berechnungen einzuschätzen bezüglich ihrer Aussagekraft auch für komplizierte Gitter-Typen, wie z.B. für den hier zu untersuchenden Olivin.

Nun kann zwar vorweg festgestellt werden, daß die Temperatur-Abhängigkeiten des Wärmewiderstandes in den Formen (3.31) oder (3.33) für einige Kristall-Typen durch experimentelle Untersuchungen sehr gut bestätigt worden sind. GODFREY et al. (1965), die eine Genauigkeit ihrer Messungen von 1.5% angeben, haben für UO_2 die lineare Beziehung $K_L^{-1} = a + bT$ bis zu Temperaturen von 1270K verifizieren können. BILLARD und CABANNES (1971) berichten von experimentellen Ergebnissen an mehreren einfachen Metall-Oxiden, die z.T. durch diese lineare Beziehung oder z.T. durch die quadratische Beziehung (3.33) beschrieben werden können. (Zu ersteren Fällen gehören vor allem gesinterte, polykristalline Proben). In vielen Fällen ist die Abweichung von der linearen Beziehung so gering, daß die Temperatur-Exponenten der einzelnen Beiträge nicht mit Sicherheit zu 1 und 2 identifiziert werden können. Ebensogut ließen sich Terme mit gebrochenen Exponenten (zwischen 1 und 2) an die Meßergebnisse anpassen. Der folgende kurze Überblick über die bei der Berechnung oben dargestellter theoretischer Ergebnisse gemachten Näherungen und Unterschlagungen mag nämlich verdeutlichen, wie weit entfernt man bis heute von einer realistischen, vollständigen Beschreibung der komplexen Verhältnisse ist, die die Wärmeleitfähigkeit kennzeichnen.

Berechnungen mit Hilfe der Variations-Methode, die nicht zu numerischen, sondern algebraisch geschlossenen Ergebnissen führen, basieren auf sehr einfachen Ansätzen für die Phono-

nen-Verteilung $\bar{n}_q^j$, und nur eine beschränkte Anzahl verschiedener Arten von Normal-Moden (q, j) in beschränkten q -Bereichen werden als allein wichtige Beträge berücksichtigt. Innerhalb der Berechnungen mit Hilfe der Relaxationszeit-Methode besteht das Hauptproblem darin, daß für die meisten wichtigen Phononen-Streuprozesse eigentlich keine definierten Relaxations-Zeiten τ ermittelt werden können. Statt dessen hilft man sich in der Regel mit der Berechnung von sogenannten Einzel-Moden-Relaxationszeiten τ^* , wobei die realen Verhältnisse dahingehend angenähert werden, daß nur eine einzelne Mode als von der Gleichgewichts-Verteilung $\langle n_q^j \rangle$ gestört betrachtet wird (sie ist gemäß $\bar{n}_q^j$ verteilt), wohingegen alle anderen Moden nach $\langle n_q^j \rangle$ verteilt sind. Besonders bei den überaus wichtigen 3-Phononen-Prozessen muß eine theoretisch begründete Legitimierbarkeit dieses Verfahrens zweifelhaft bleiben.

Beinahe ausnahmslos liegt den algebraisch geschlossenen Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit die DEBYE-Näherung über das zu berücksichtigende Phononen-Frequenz-Spektrum zugrunde. Damit werden mögliche Effekte nicht nur der Dispersion, sondern auch der Anisotropie der Moden-Frequenzen unterschlagen. Eigenschaften spezieller komplizierterer Gitter-Strukturen, wie etwa die des Olivins, finden bis heute noch keinen Eingang in die analytisch geschlossenen Berechnungen. Dies ist feststellbar unabhängig von ROUFOSSE und KLEMENS's (1973) theoretischen Betrachtungen, wonach sich der für 3-Phononen-Prozesse berechnete Wärmeleitwiderstand nach (3.31) auch für Kristallgitter mit vielen Atomen pro Einheitszelle nicht ändert.

Im Zusammenhang mit der DEBYE-Näherung werden in der Regel nur die akustischen Moden (A) berücksichtigt. Daß auch die optischen Moden (O) eine wichtige Rolle bei Streu-Prozessen spielen können, dafür plädieren STEGMEIER und KUDMAN (1966), die die Beträge von Streu-Prozessen gemäß $A + A \rightarrow 0$ als umso bedeutender einschätzen, je kleiner die Frequenz-Lücke im Phononen-Spektrum zwischen optischen und akustischen Moden ist.

Zugleich zeigen die Experimente dieser Autoren an Halbleitern (Ge, Si, InSb, GaAs, AlSb) jedoch, daß für Kristalle

mit großen Frequenz-Lücken (AlSb) die lineare Beziehung (3.31) gut erfüllt ist.

Relaxationszeit-Berechnungen von BILLARD und CABANNES (1971) über die Beteiligung optischer Moden gemäß

$$A + A \rightarrow O \quad \text{und} \quad A + O \rightarrow A \quad (3.35)$$

ergeben Wärmewiderstands-Beiträge, die sich bezüglich der linearen Temperatur-Abhängigkeit nicht sehr erheblich von (3.31) unterscheiden (der T-Exponent ist nur wenig größer als 1):

$$\kappa_{3PH}^{-1} \text{ opt.} \sim T^m \quad (m \geq 1) \quad (3.35a)$$

Doch auch unter Ausschluß der optischen Moden ist die Berechnung des Gesamteffektes aller verbleibenden 3-Phononen-Prozesse kompliziert und kann in der Regel nur über grobe Näherungen durchgeführt werden. In Tab. 3.1 sind Temperatur- und Frequenz-Abhängigkeit der Einzel-Moden-Relaxationszeiten τ^* für 3-Phononen-Prozesse verschieden polarisierter Moden aufgeführt und zwar nur im Grenzfall hoher Temperaturen ($T > \Theta$).

KLASSE	Streu-Prozeß	ω - und T-Abhängigkeit von	
		N-Prozesse	U-Prozesse
I	$L + L \rightarrow L$	ωT	keine
	$L \rightarrow L + L$	$\omega^4 T$	keine
	$T + T \rightarrow T$	ohne Bedeutung	
	$T \rightarrow T + T$		
II	$T + L \rightarrow L$	ωT	$\omega^2 T$
III	$L + T \rightleftharpoons L$	$\omega^4 T$	keine unterhalb einer Mi- nimal-Frequenz
	$T + T \rightleftharpoons L$		

TAB. 3.1 Abhängigkeit der reziproken Einzel-Moden-Relaxationszeit τ^* von der Phononen-Frequenz ω und der Temperatur T bei verschiedenen 3-Phononen-Prozessen nach PARROTT und STUCKES (1975).
L Longitudinal-Welle, T Transversal-Welle.
Nur akustische Moden werden betrachtet.

In Klasse I sind nur Moden paralleler Polarisierung beteiligt, in II und III unterscheiden sich die Polarisations-Richtungen. Während in Klasse II ein niederfrequentes Phonon mit zwei Pho-

nenen weit höherer Frequenzen wechselwirken kann, sind in Klasse III auch die beiden weiteren Streu-Partner von vergleichbarer Frequenz. Neben einer Reihe von Bedingungen für die zulässigen Frequenz-Bereiche für die einzelnen Streu-Partner sind vor allem eine weitgehend vollständige Berücksichtigung der bei den U-Prozessen in (3.23b) auftretenden Vektoren k_2 des reziproken Gitters äußerst problematisch. In der Regel behilft man sich mit der Berücksichtigung allein der Basis-Vektoren des reziproken Gitters, was durch plausible Erklärungen zu stützen versucht wird. Dabei gibt die Tabelle 3.1 eine sehr vereinfachte Darstellung der realen Situation. Schon HERRING (1954) hat nämlich gezeigt, daß durch die Anisotropie eine Reihe zusätzlicher Streu-Mechanismen relevant werden können.

Neben der geometrischen Komplexität der 3-Phononen-Prozesse, die sich durch die Forderung nach gleichzeitiger Erfüllung der Energie-Erhaltung (3.22) und der Bedingung für den Gesamt-Impuls (3.23a) oder (3.23b) ergibt, ist bei der Berechnung des Wärmewiderstandes durch 3-Phononen-Prozesse auch der physikalische Sachverhalt, der mit der Anharmonizität der Gitter-Kräfte verbunden ist, äußerst komplex. In einem üblichen Bild wird die Anharmonizität durch Konstanten beschrieben, die das elastische Verhalten des Gitters in 3-ter Ordnung charakterisieren. Bei analytisch geschlossenen Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit wird die Anharmonizität jedoch in der Regel alleine durch den GRÜNEISEN-Parameter γ beschrieben, der darüberhinaus auf unbegründete Weise mit einem Parameter γ_0 identifiziert wird, der sich nach (5.11) aus der Volumen-Abhängigkeit der DEBYE-Temperatur Θ_D ergibt (s. Kap 5).

Die kritischen Anmerkungen machen insgesamt deutlich, daß von den theoretischen Ergebnissen keine zuverlässig quantitative Voraussage über die Wärmeleitfähigkeit eines so komplizierten Kristalls wie Olivin erwartet werden kann. Dazu sind allein die Unsicherheiten, die mit dem in (3.34) auftretenden Faktor F verbunden sind, zu groß. Anhand der experimentellen Ergebnisse über die Variation des Wärmewiderstandes mit der Temperatur kann es aber umgekehrt möglich sein, für diesen

Kristall eine Aussage zu machen über die Relevanz der einzelnen Streu-Mechanismen. Sich weiterhin ergebende Aussagen z.B. über den GRÜNEISEN-Parameter γ in (3.31), sind nur dann sinnvoll, wenn dessen Ursprung geklärt wird.

3.2.2 Wärme-Transport durch Bewegung von Elektronen und Löchern innerhalb der weiten Energie-Bänder - Polare und Ambipolare Ladungs-Bewegungen

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der Temperatur (S.195f) zeigen, daß Olivine Halbleiter sind.

Zur Beschreibung einer Großzahl von Effekten, die mit der Bewegung von Ladungen (Elektronen oder Löchern) zusammenhängen, hat sich das Energie-Bänder-Modell bewährt. Leitungs-Band und Valenz-Band, die durch eine Energie-Lücke E_g getrennt sind, werden gewöhnlich als 'weite' Energie-Bänder bezeichnet. Diese Bänder bezeichnen Bereiche erlaubter quasi-kontinuierlich verteilter Energien $\mathcal{E}_k$ der Elektronen, deren Zustand im Kristall-Gitter durch den Wellenvektor k charakterisiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Elektronen unterschiedlichen Spins den Zustand k besetzen, ist durch FERMI's Gleichgewichts-Verteilung

$$\langle f(k) \rangle = \left(e^{\frac{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_F}{k_B T}} + 1 \right)^{-1} \quad (3.36)$$

gegeben, wobei die FERMI-Energie $\mathcal{E}_F$ die beim absoluten Nullpunkt $T=0$ maximal auftretende Elektronen-Energie ist (k_B BOLTZMANN-Konstante).

Im Valenz-Band können Elektronen als sich quasi frei bewegend beschrieben werden, sofern ihnen eine 'effektive Masse' m_e^* zugeordnet wird, die sich aus der Gestalt der FERMI-Fläche $\mathcal{E}_F(k)$ im k -'Raum' ergibt. (Für viele Kristallgitter-Typen wird in 1. Näherung die FERMI-Fläche durch eine Kugel-Fläche angenähert, sodaß sich m_e^* nicht erheblich von der Ruhemasse m_e der Elektronen unterscheidet). Solchermaßen 'freie' Elektronen können im Leitungs-Band beschleunigt werden und dabei die kinetische Energie

$$E_{kin} = \hbar^2 k^2 / 2m_e^* \quad (3.37)$$

aufnehmen. Der Impuls $\vec{p}$ eines 'freien' Vektors ist

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (3.38)$$

Als beschleunigende Mechanismen können bei hohen Temperaturen hauptsächlich die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung - aufgrund des elektrostatischen Feldes eines Elektrons wird das Kristall-Gitter deformiert - und durch örtlich variierende Raumladungsdichten hervorgerufene elektrostatische Felder angesehen werden (Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sind bei einer geringen Anzahl von Leitungsband-Elektronen pro Volumeneinheit nicht wichtig). Analog zu den im Abschnitt 3.2.1 beschriebenen β -Phononen-Prozessen kann der Streu-Prozeß eines Elektrons an einem Phonon durch

$$\vec{k} \pm \vec{q} = \vec{k}' + \vec{k}_e \quad (3.39)$$

beschrieben werden, wobei das Pluszeichen die Absorption eines Phonons mit Wellenvektor $\vec{q}$ durch das Elektron bezeichnet, das Minuszeichen die Emission eines solchen (Gilt für den Vektor des reziproken Gitters $\vec{k}_e=0$; dann liegen N-Prozesse vor, sonst U-Prozesse): Durch Streu-Prozesse mit Phononen in Gegenwart eines Temperatur-Gradienten wird die Elektronen-Verteilung für ein thermisches Gleichgewicht $< f(\vec{k}) >$ gestört. Es stellt sich eine lokale Verteilung $\bar{f}_k$ ein.

Inwiefern die 'freien' Elektronen im Leitungs-Band oder auch die 'freien' Löcher im Valenz-Band (für die die obigen Ausführungen analog gelten, wenn ihre effektive Masse m_h^* eingeführt wird), zum Wärmetransport beitragen können, sobald dem Kristall durch Vergabe von Wärme-Quellen und -Senken ein Temperatur-Gradient ∇T aufgeprägt wird, soll im folgenden verdeutlicht werden. Dabei ist wichtig, nach dem Ursprung der 'freien' Ladungsträger zu unterscheiden.

3.2.2.1 Wärme-Transport durch polare Ladung-Bewegungen

Häufig wirken Verunreinigungen in Halbleitern als Donatoren (D) oder Akzeptoren (A), d.h. die Fremd-Atome können durch Absorption einer Aktivierungs-Energie ΔE ein Elektron (e) in das Leitungs-Band abgeben, bzw. eines aus dem Valenz-Band aufnehmen (d.h. ein 'Loch (h) ins Valenz-Band abgeben'). Prozesse solcher Art werden als System-fremd (extrinsic) be-

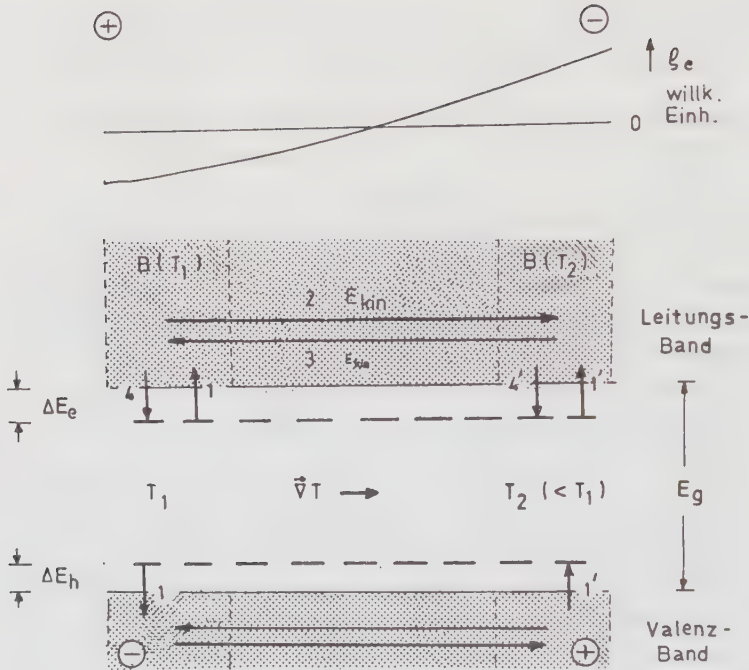


ABB. 3.3 Schematische Darstellung des Energie-Transportes durch polare Ladungs-Bewegungen in Gegenwart eines Temperatur-Gradienten $\vec{v}T$ mit Hilfe des Bänder-Modells. $B(T_1)$ und $B(T_2)$ Bereiche hoher bzw. niedriger Temperatur T . (1) und (1') Übergänge von lokalisierten Störstellen-Niveaus (D Donatoren, A Akzeptoren) in die weiten Energie-Bänder. (2) Elektronen-Diffusion mit hoher kinetischer Teilchen-Energie E_{kin} , (3) solche mit niedriger E_{kin} . (4) und (4') Rekombinations-Prozesse. ΔE Aktivierungs-Energie, E_g Energie-Lücke. (e) Elektronen, (h) Löcher. F beliebige Schnittfläche senkrecht zu $\vec{v}T$ ρ_e Raumladungsdichte im stationären Zustand, bei dem der pauschale elektrische Strom verschwindet.

zeichnet. Die Lage der lokal begrenzten D- und A-Energie-Niveaus bezüglich der weiten Bänder ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Elektronen- bzw. Loch-Übergänge sind durch die vertikalen Pfeile 1 und 1' symbolisiert. Zunächst sollen nur Ladungs-Bewegungen im Leitungs-Band betrachtet werden. Da nun der thermische Mittelwert der Anzahl

der ionisierten Fremd-Atome pro Volumen-Einheit $\langle N_D \rangle$ gemäß

$$\langle N_D \rangle \sim \exp\left(-\frac{\Delta E_e}{2k_B T}\right) \quad (3.40)$$

mit der Temperatur zusammenhängt, also mit ihr stark ansteigt, bringt die Existenz eines Temperatur-Gradienten mit sich, daß im Bereich höherer Temperatur, $B(T_1)$, zunächst eine ebensolche Anzahl N_{Ve} von Leitungs-Elektronen vorhanden ist, die diejenige im Bereich niedriger Temperatur ($B(T_2)$, $T_2 < T_1$) entsprechend (3.38) übersteigt.

Dieser Zustand bleibt jedoch nicht erhalten, da eine Diffusion der Elektronen in Richtung des Gefälles der Anzahl-Dichte N_{Ve} einsetzt. Der zugleich mit der Diffusion verbundene Abbau des N_{Ve} -Gefälles findet solange statt, bis ein stationärer Zustand erreicht ist, innerhalb dessen die Diffusions-Beiträge aufgrund des Gefälles der nun stationären Anzahl-Dichte N_{Ve} und des Gefälles der aus der anfänglichen, instationären Elektronen-Diffusion resultierenden Raumladung (ρ_e) sich kompensieren (Das Raumladungs-Gefälle ist die Ursache des bekannten SEEBECK-Effektes, bei dem zwischen den Enden eines Wärmestrom-durchflossenen Körpers eine Thermo-Spannung auftritt).

Im stationären Zustand fließt im Zeitmittel kein elektrischer Strom durch den Kristall, wie dies den Versuchs-Bedingungen des hier durchgeführten Wärmeleitungs-Experimentes entspricht. Der thermische Mittelwert der Zahl der pro Zeiteinheit durch eine Fläche F diffundierenden Elektronen parallel zu $\vec{\nabla}T$ (2) ist gleich der mittleren Zahl von Elektronen, die antiparallel zu $\vec{\nabla}T$ diffundieren (3).

Obwohl im thermischen Mittel der elektrische Strom verschwindet, findet eine stationäre Diffusion von Wärme-Energie in Form von kinetischer Energie der Elektronen vom Bereich $B(T_1)$ zum Bereich $B(T_2)$ statt: Elektronen höherer kinetischer Energie diffundieren längs des Weges (2), Elektronen niedrigerer kinetischer Energie diffundieren entgegengesetzt dazu (3).

Der durch

$$\vec{j} = 2 \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \cdot \frac{\hbar k}{m_e^*} \bar{f}(k) \quad (3.41)$$

gegebene Wärme-Strom verschwindet nicht, da die aufgrund des Temperatur-Gradienten $\vec{\nabla}T$ gestörte Verteilung $\bar{f}(k)$ größere Wer-

te liefert für Wellen-Vektoren parallel zu $\vec{\nabla}T$, als sie für solche antiparallel zu $\vec{\nabla}T$ aufweist.

Es ist wichtig festzustellen, daß diese Art des Wärme-Transports (durch polare Ladungs-Bewegungen) im stationären Zustand keinen Transport der Ionisierungs-Energie ΔE beinhalten kann. Denn nachdem sich die Raumladungs-Verteilung ρ_e einmal stationär eingestellt hat, sind im thermischen Mittel die Ionisierungs-Prozesse (1, 1') gleich häufig wie die Rekombinations-Prozesse (4, 4').

Für die Löcher gelten obige Ausführungen analog (In diesem Fall dreht sich das Vorzeichen der resultierenden Thermo-Spannung um).

Es sei betont, daß eine getrennte Behandlung des Wärme-Transports durch Elektronen und durch Löcher (d.h. durch 'polare' Ladungs-Bewegungen) nur dann möglich ist, falls die Ionisierungs-Energien ΔE_e und ΔE_h klein gegen die Energie-Lücke E_g sind. Wie in Kap. 10 detailliert dargestellt, ist dies für Olivin voraussetzbar.

Innerhalb theoretischer Beschreibungen des Beitrags der 'freien' Elektronen zum Wärme-Transport werden die Wärmeleitfähigkeit K und die elektrische Leitfähigkeit κ in Zusammenhang gebracht. Dies entspricht dem bekannten phänomenologischen Gesetz von FRANZ-WIEDEMANN, wonach bei hohen Temperaturen auch für Halbleiter

$$K = \mathcal{L} \cdot \kappa \cdot T \quad (3.42)$$

gilt. Der Proportionalitäts-Faktor $\mathcal{L}$ heißt LORENZ-Zahl.

Mit Hilfe einer Relaxationszeit-Näherung hat WILSON (1953) die LORENZ-Zahl durch

$$\mathcal{L} = \frac{1}{e^2 T^2} \left[\frac{M_2}{M_0} - \left(\frac{M_1}{M_0} \right)^2 \right] \quad (3.43)$$

beschreiben können, wobei e die Elementar-Ladung und die M_i durch

$$M_i = \sum_k v_k^2 \mathcal{E}_k^i \langle f(k) \rangle (1 - \langle f(k) \rangle) \tau_k \quad (3.43a)$$

gegeben sind (v_k Geschwindigkeit eines Elektrons im Zustand k) Für die Relaxations-Zeit τ_k wird bei einfachen Halbleitern in der Regel der Ansatz

$$\tau_k \sim F(T) \mathcal{E}_k^z \quad (3.44)$$

gemacht, wobei z ein durch den speziellen Streu-Mechanismus bestimmter Exponent und $F(T)$ ein Temperatur-abhängiger Faktor sind. Die LORENZ-Zahl für System-fremde (extrinsic) Ladungs-Träger wird bei hohen Temperaturen dann durch

$$\mathcal{L}_{Ext} = (z + \frac{5}{2}) \cdot (\frac{k_B}{e})^2 \quad (3.45)$$

beschrieben. Die wichtigsten Streu-Mechanismen für diese Ladungs-Träger sind

$$\text{Streuung an Phononen } z = -1/2 \Rightarrow \mathcal{L}_{Ext} = 2 \cdot (\frac{k_B}{e})^2 \quad (3.45a)$$

$$\text{Streuung an ionisier-ten Verunreinigungen } z = 3/2 \Rightarrow \mathcal{L}_{Ext} = 4 \cdot (\frac{k_B}{e})^2 \quad (3.45b)$$

Diese Ergebnisse sind von MADELUNG (1957) annähernd bestätigt worden und entsprechen in etwa den bekannten Resultaten

$\mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3} (k_B/e)^2$ von SOMMERFELD's klassischen Berechnungen für Metalle.

3.2.2.2 Wärmeleitung durch ambipolaren Ladungs-Transport (ALT)

Wenn ein ins Leitungs-Band gehobenes Elektron nicht einem Donator-Niveau, sondern dem Valenz-Band entstammt und dort ein Loch hinterläßt, wird dieser Übergang (in Abb. 3.4 schematisch

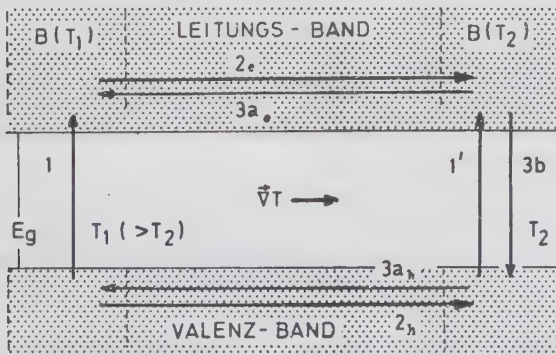


ABB. 3.4 Schematische Darstellung des mit Wärme-Transport verbundenen ambipolaren Ladungs-Transports (ALT) mit Hilfe des Bänder-Modells.

E_g Energie-Lücke, $B(T_1)$, $B(T_2)$ wie in Abb.3.3
 (1), (1') Erzeugung, (3) Vernichtung eines Elektron-(e)-Loch-(h)-Paares.
 (2) Diffusion der Ladungs-Träger parallel zum Temperatur-Gradienten $\vec{v}_T$.

dargestellt durch $(1, 1')$ als System-eigen (intrinsic) bezeichnet. Daß der Ursprung eines Elektrons im Leitungs-Band oder eines Loches im Valenz-Band wichtig ist für den mit deren Bewegung verbundenen Energie-Transport zeigt folgende Überlegung.

Da die Anzahl der pro Volumen-Einheit thermisch erzeugten Elektron-Loch-Paare im thermischen Gleichgewicht analog zu (3.40) proportional zu

$$e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (3.46)$$

ist, werden im Bereich höherer Temperaturen $B(T_1)$ mehr solche Paare erzeugt als im Bereich niedrigerer Temperatur $B(T_2)$. Sowohl Elektronen als auch Löcher diffundieren längs des Anzahl-Gefälles nach $B(T_2)$. Der Unterschied gegenüber den polaren Bewegungen System-fremd erzeugter Ladungs-Träger besteht nun darin, daß auch im stationären Zustand verschwindenden elektrischen Stroms im Bereich $B(T_1)$ ständig Elektron-Loch-Paare erzeugt werden, diese nach dem Bereich $B(T_2)$ niedrigerer Temperatur diffundieren (2) und dort durch Rekombination des Elektrons mit dem Loch (3) vernichtet werden. Dabei ist dieser 'ambipolare' (Strom-lose) Ladungs-Transport (ALT) verbunden mit einem stationären Transport nicht nur der kinetischen Energien des Elektrons und des Lochs, sondern auch der Anregungs-Energie E_g .

In den theoretischen Ergebnissen, die ebenfalls auf WILSON (1953) zurückgehen, drückt sich dieser Sachverhalt durch den Wärmeleitfähigkeits-Beitrag aus

$$\kappa_{ALT} = \mathcal{L}_{ALT} k_t \cdot T \quad (3.47)$$

Dabei ist die LORENZ-Zahl für ambipolaren Ladungs-Transport gegeben durch

$$\mathcal{L}_{ALT} = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{\kappa_e \kappa_h}{k_t} \left(\frac{E_g}{k_B T} + Z_e + Z_h + 5 \right)^2 + \frac{\mathcal{L}_e \kappa_e}{k_t} + \frac{\mathcal{L}_h \kappa_h}{k_t} \quad (3.47a)$$

$\mathcal{L}_e$ und $\mathcal{L}_h$ sind die LORENZ-Zahlen für Elektronen (e) bzw. Löcher (h), die durch (3.45) beschrieben werden, Z_e und Z_h die entsprechenden Streu-Exponenten (3.45a,b) und

$$k_t = k_e + k_h \quad (3.47b)$$

die sich aus den Elektronen- und Löcher-Beiträgen zusammensetzende totale elektrische Leitfähigkeit.

3.2.3 Wärme-Transport durch Exzitonen-Wanderung

Sehr oft wird heute von einem Exziton im weitesten Sinne gesprochen, wenn ein beliebiger Anregungs-Zustand eines Elektrons gemeint ist. Ein Exziton im engeren Sinne ist ein gekoppeltes Elektron-Loch-Paar. Im weiteren soll hier stets die letztere Definition verstanden werden. Innerhalb eines einfachen Modells kann ein Exziton durch ein Positronium-Atom (Positron + Elektron) beschrieben werden. Analog dem Energie-Spektrum des H-Atoms lassen sich für das Exziton eine Serie von Anregungs-Energien ΔE berechnen, die durch

$$\Delta E = E_g - \frac{M^* e^4}{2 \hbar^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (3.48)$$

gegeben sind ($M^* = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ reduzierte Masse, e Elementar-Ladung, ϵ Dielektrizitäts-Konstante, n Quantenzahl, E_g Energie-Lücke). Für den Grenzfall $n \rightarrow \infty$ ergeben sich danach die quasi freien Leitungsband-Elektronen. Die mittlere räumliche Ausdehnung $\langle d \rangle$ des Exzitons wächst gemäß

$$\langle d \rangle_n \sim n \quad (3.48a)$$

mit der Quantenzahl n und damit mit der Anregungs-Energie ΔE . Die Energie-Niveaus (3.48) sind in Abb. 3.5 schematisch dargestellt. (3.48) hat für einige Kristalle durch experimentelle

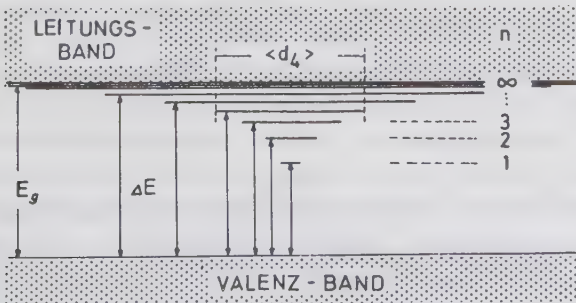


ABB. 3.5 Schematische Darstellung der Anregungs-Energien ΔE aus (3.48) und der zugehörigen räumlichen Ausdehnungen $\langle d \rangle_n$. n Quantenzahlen, E_g Energie-Lücke.

Bestimmung von Absorptions-Spektren sehr gut bestätigt werden können.

Je nach der Stärke ihrer Bindung gibt es Elektron-Loch-Paare verschieden großer räumlicher Ausdehnung bei gleicher Quantenzahl n . Schwach gebundene Exzitonen werden gewöhnlich als WANNIER- oder MOTT-Exzitonen bezeichnet und erreichen $\langle d \rangle$ -Werte, die die Gitter-Konstante um den Faktor 100 übertreffen. Stark gebundene Exzitonen heißen FRENKEL-Exzitonen und sind oft auf die Bereiche eines Atom-Volumens beschränkt.

Exzitonen können mit endlicher Beweglichkeit im Kristall wandern (THOMAS und HOPFIELD, 1961). Nach Durchmessen einer gewissen Distanz, die mit Hilfe der mittleren freien Weglänge $\langle l \rangle$ beschrieben wird, rekombinieren Elektron und Loch. Das Exziton ist vernichtet. Diffundieren Exzitonen in Richtung eines Temperatur-Gradienten, dann transportieren sie ihre Anregungs-Energie über Distanzen $\langle l \rangle$. Die Anregungs-Energie ΔE wird über Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf das Gitter übertragen und erhöht lokal dessen Wärmeinhalt.

Berechnungen des Wärmeleitungs-Betrages durch Exzitonen-Wanderung sind von PIKUS (1956) durchgeführt worden. Das Ergebnis ist

$$K_{\text{exz}} = \frac{16}{3} \pi \left(\frac{k_B}{e} \right)^3 \cdot T \cdot m_{\text{exz}} \cdot \langle l \rangle \left[\left(\frac{\Delta E}{k_B T} + 2 \right)^2 + 2 \right] e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (3.49)$$

wobei m_{exz} die Exzitonen-Masse bezeichnet.

3.2.4 Wärmeleitung durch Photonen der Temperatur-Strahlung

Neuere Untersuchungen verschiedenener Autoren über die thermischen Leitfähigkeiten K und D zeigen bei hohen Temperaturen signifikante Abweichungen von der für Wärmeleitung durch Gitterprozesse erwarteten und auch in unteren Temperaturbereichen beobachteten Abnahme der Leitfähigkeit. Während mit wachsender Temperatur BIRCH und CLARK (1940 a,b) noch durch die Beschränkung auf Temperaturen < 650 K keine Besonderheiten an Quarz erkennen konnten, haben so KINGERY et al. (1954), MC QUARRIE (1954), LEE und KINGERY (1960), MC CLELLAND und ZEHMS (1960), KAWADA (1964, 1966), AKIMOTO et al. (1968), KANAMORI et al. (1968, 1969, 1972), FUJISAWA et al. (1968),

FUJII et al. (1973) an polykristallinen gesinterten als auch einkristallinen Olivinen $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ und Oxiden (MgO) Abweichungen gefunden, die in einem Bereich zwischen 700 K und 1200 K einsetzen. Durchweg führen diese Autoren ihre Beobachtungen auf zusätzliche Wärmeleitung durch thermische Photonen zurück.

Bereits 1956 diskutierte CLARK (1956) den Effekt einer durch Temperatur-Strahlung bedingten Wärmeleitung auf die Temperatur-Verteilung im Erdinnern. Seine im Zuge dieser Abschätzungen nötigen optischen Absorptions-Untersuchungen (CLARK, 1957a) zeigen, daß alle für den Aufbau des Erdmantels relevanten Silikate - darunter Olivine - im für die Temperatur-Strahlung wichtigen Photonen-Wellenlängen-Bereich des Nahen Infrarot (NIR) und Sichtbaren (VIS) einen weiten Durchlässigkeits-Bereich ('Absorptionsfenster') besitzen (Abb. 3.6). Das bedeutet, daß die mittlere freie Weglänge der Photonen mit Wellenlängen in diesem Wellenlängen-Bereich groß ist und diese dadurch erheblich zum Energie-Transport beitragen können.

Dieser Durchlässigkeits-Bereich verengt sich deutlich mit steigender Temperatur (FUKAO et al., 1968). Da CLARK's Untersuchungen der Absorptions-Spektren sich auf Raumtemperatur beziehen, weisen seine ersten quantitativen Abschätzungen der Wärmestrahlung im Erdinnern noch diesen entscheidenden Mangel auf, doch ist ihm noch 1957 gelungen, eine Theorie zu entwickeln (CLARK, 1957 b), die unter der Voraussetzung sehr kleiner Temperatur-Gradienten die starke Variation der Absorption mit der Temperatur vorwegnehmend berücksichtigt. Mit Hilfe dieser Theorie können dann FUKAO et al. für Olivin zeigen, daß mit steigender Temperatur trotz der Verengung des 'Absorptions-Fensters' der Wärmetransport durch Strahlung sehr bald dominierend wird.

3.2.4.1 Wechselwirkungen der Photonen mit den Gitteratomen

Die Kalkulationen innerhalb der Theorie der Wärmestrahlung - soweit sie hier wichtig sind - basieren auf den Gesetzen der halbklassischen Strahlenoptik und den Gesetzen der Quantenstatistik. Diese Betrachtungsweise ist solange gerechtfertigt, wie der Begriff des Lichtstrahl oder des Eikonals angewendet

werden darf, d.h. solange sich die optischen Konstanten, wie etwa der Brechungsindex n , erst über Entfernungen hinweg merklich ändert, die groß gegen die Wellenlänge der Strahlung sind. Obwohl dies für die weiteren Kapitel als gegeben vorausgesetzt sei, soll doch ein abrißartiger Einblick in die mikroskopische Dimension der Quantenprozesse das Verständnis der Absorptionsspektren von Olivin vorbereiten:

3.2.4.1.1 Mechanismen der Absorption, Emission, Streuung

Absorption. Generell ist darunter Einfang und Umwandlung von Strahlungsenergie in Wärmeenergie zu verstehen.

In Atomen gekoppelte Elektronen besitzen im Festkörper diskrete Energie-Niveaus. Solche Systeme sollen als 'gebunden' bezeichnet werden. Sowohl freie Ladungsträger als auch zu kollektiven Bewegungen angeregte Gitteratome oder Elektronen (Phononen bzw. Plasmonen) besitzen durch Energielücken getrennte quasi-kontinuierliche Energiezustände (Energie-Bänder). Systeme solcher Art seien als 'frei' bezeichnet.

Photonen der Temperatur-Strahlung vermögen diese Systeme durch Absorption anzuregen. Dabei lassen sich die Prozesse, bei denen Energiebeträge ΔE absorbiert werden, klassifizieren nach der Art der Übergänge zwischen den System-Zuständen:

a) gebunden - gebunden:

$$\begin{aligned} \Delta E &> 1 \text{ eV (NIR, VIS, UV)} \\ \lambda &< 1 \mu \\ (\lambda &\text{ Photonen-Wellenlänge}) \end{aligned}$$

Übergänge zwischen Elektronen-Zuständen innerhalb freier Atome und Atome im Kristallfeld hetero- oder homöopolarer Bindung

(Die Linienbreite der diskreten Absorptionslinie wird zum einen durch die HEISENBERG'sche Unschärfe-Relation natürlich vergrößert, zum anderen überlagern sich Linien-Verbreiterungen durch den Doppler-Effekt der schwingenden und stehenden Atome).

b) gebunden - frei:

$$\begin{aligned} \Delta E &> 0.1 \text{ eV (IR, VIS, UV)} \\ \lambda &< 10 \mu \end{aligned}$$

Übergänge von Elektronen oder Löchern aus diskreten atomaren Niveaus ins Leitungs-Band bzw. ins Valenz-Band.

c) frei - frei:

$$\Delta E > 0.01 \text{ eV}$$

Photon-Phonon-Wechselwirkung

$$\lambda < 100 \mu$$

Das weite kontinuierliche Absorptions-Spektrum für den Festkörper steht an Stelle der breiten Rotations- und Vibrations-Banden der Moleküle.

Emission. Da nach einer mittleren Lebensdauer von ca. 10^{-8} sec. die angeregten Zustände zerfallen, kann - genau dann, wenn die Anregungsenergie nicht in Wärmeenergie verwandelt wird - der Umkehrprozeß des Photonen-Einfangs eintreten: die Re-Emission des Lichtquants. Dabei muß die Anregung nicht durch einen vorausgehenden Photoneinfang verursacht, sondern kann auch über Elektronenstoß, den sog. Stoß 2. Art, durch Phonon-Photon-Wechselwirkung bewirkt werden. D.h. die emittierte Energie wird aus dem Wärmeinhalt aufgebracht.

Auf diese Weise entsteht die Zunahme der mittleren Photondichte der Temperatur-Strahlung durch Aufheizen eines Körpers. Absorption und Emission werden dann im thermischen Gleichgewicht alleine von der Temperatur bestimmt. So ist die Photon-Phonon-Wechselwirkung die Voraussetzung dafür, daß es im Festkörper zu einem Temperatur-Strahlungs-Gleichgewicht kommen kann.

Im folgenden soll nur solche Ausstrahlung von Photonen als Emission bezeichnet werden, deren Energie aus dem Wärmeinhalt von Gitter und freien Elektronen stammt. Im selben Sinne bezeichnet

Absorption nur Einfang von Photonen mit anschließender Umwandlung der Strahlungsenergie in Wärmeenergie.

Jede Anregung eines Systems durch Photonen-Einfang mit anschließender sofortiger Re-Emission (10^{-8} sec.) fällt unter den Begriff der

Streuung. Im mikroskopischen Bild der Quantenprozesse ist darunter jede Änderung der Ausbreitungsrichtung der Photonen zu verstehen, die kurzzeitig (10^{-8} sec) mit einem streuenden System in Wechselwirkung waren. Als solche Systeme kommen in Betracht:

a) freies Elektron. Die Quanten-Elektrodynamik beschreibt diesen Prozeß als Einfang eines Photons in einem virtuellen

Zustand, der nach sehr kurzer Lebensdauer unter Aussendung eines gleichfrequenten Photons wieder zerfällt. Für die neue Ausbreitungsrichtung des Photons gibt sie, falls das Elektron zuvor in Ruhe war, lediglich einen Erwartungswert an.

Im Bild der klassischen Elektrodynamik wird das freie Elektron von der einfallenden elektromagnetischen Welle zum Mitschwingen bewegt, wodurch eine Sekundärstrahlung mit Richtungs-verteilter Intensität ausgesendet wird.

HEITLER (1957) zeigt, daß der Wirkungsquerschnitt ϕ für diesen Streuprozess besonders in den Wellenlängen-Intervallen der Temperatur-Strahlung unabhängig von der Photonenfrequenz ν ist:

$$\phi \text{ unabhängig von } \nu \quad (3.50)$$

Dieser Streu-Mechanismus wird besonders im Falle des großen Verhältnisses Kristallit-Oberfläche/Kristallit-Volumen bei den Korngrenzen des polykristallinen Materials eine erhebliche Rolle spielen, da in diesen Grenzflächen gemäß der Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von MATARE (1956) die Konzentration der freien Ladungsträger deutlich zunimmt.

- b) Atom. Hier führt die Quantentheorie oben skizzierte Betrachtungen am gebundenen Elektron durch, das nur diskreter Zustände fähig ist. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in einen angeregten elektronischen Zustand, mit anschließender Re-Emission des Photons anderer Richtung hängt von der Frequenz ν des Photons ab und ist nur dann merklich von Null verschieden, wenn $h\nu$ der Differenz zweier Energieniveaus ΔE nahekommt. Für zunehmende Abweichung von ν von der Resonanzfrequenz ν_0 fällt die Übergangs- bzw Re-Emissions-Wahrscheinlichkeit sehr steil in Form einer δ -Funktion ab:

$$\phi \sim \delta(\nu - \nu_0) \quad (3.51)$$

(HEITLER, 1957). Im Bild der klassischen Elektrodynamik entspricht dieser Fall der erzwungenen Schwingung eines gedämpften, harmonischen Oszillators mit der Eigenfrequenz ν_0 in einer elektromagnetischen Welle. Ein Teil

der einfallenden Strahlungs-Leistung wird an den Oszillator aufgrund der Dämpfung übertragen (Absorption), ein anderer Teil wird von diesem in alle Richtungen wieder ausgestrahlt (Re-Emission).

Physikalische Größen wie Streu-Querschnitt σ oder Streu-Koeffizient σ beschreiben quantitativ welcher Bruchteil der einfallenden Strahlung wieder ausgestrahlt wird, der Absorptions-Koeffizient α definiert den Anteil der in Wärme umgewandelten Energie.

3.2.4.1.2 Gesetze der Temperatur-Strahlung

Als spektrales Emissions-Vermögen e_λ eines Körpers wird die von seiner Oberfläche pro Flächeneinheit und pro Zeiteinheit in den Halbraum ausgestrahlte Energie bezeichnet, wenn λ die Wellenlänge der Photonen ist. Als sein spektrales Absorptions-Vermögen a_λ wird das Verhältnis der von ihm absorbierten Strahlungs-Energie zu der auf ihn auffallenden Strahlungs-Energie, ebenfalls pro Flächen- und Zeit-Einheit, bezeichnet. Nach dem KIRCHHOFF'schen Gesetz ist dann das Verhältnis

$$\frac{e_\lambda}{a_\lambda} = \text{const (T)} = e_{\lambda S} \quad (3.52)$$

eine nur von der Temperatur T des Körpers abhängige Konstante und gleich dem Emissions-Vermögen $e_{\lambda S}$ des schwarzen Körpers, da dessen Absorptions-Vermögen $a_{\lambda S} = 1$ ist.

PLANCK (1914) diskutierte stellvertretend für den schwarzen Körper ein im thermischen Gleichgewicht sich befindliches System von harmonischen Oszillatoren, die nach Gesichtspunkten der Wahrscheinlichkeit elektromagnetische Wellen in Vielfachen der Energie-Quanten $h\nu$ absorbieren und emittieren und zeigte, daß die im Wellenlängen-Intervall $(\lambda, \lambda+d\lambda)$ in der Zeit dt durch die Fläche dA in den Raumwinkel $d\Omega$ ausgesandte Energie dE_λ mit der Temperatur T zusammenhängt durch

$$dE_\lambda d\lambda = I_\lambda d\lambda dt dA d\Omega, \quad (3.53)$$

wobei die allgemein durch (3.53) definierte Intensität I_λ der Strahlung in diesem Falle die spezielle Form der PLANCK-Funktion.

$$I_\lambda = J_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left(e^{\frac{hc}{k_B T \lambda}} - 1 \right)^{-1} \quad (3.53a)$$

annimmt (c = Vakuum-Lichtgeschwindigkeit).

(Nach EINSTEIN behält (3.53) Gültigkeit, auch wenn die Oszilatoren durch das realistischere Bild atomarer Systeme mit definierten Übergangs-Wahrscheinlichkeiten zwischen diskreten Energiezuständen in statistischer Betrachtung ersetzt werden).

3.2.4.2 CLARK's Wärmeleitfähigkeit

Sämtliche unter 3.2.4 genannten Autoren - soweit sie sich mit der Abschätzung des Energietransportes durch Strahlung befassen - greifen auf die von CLARK (1957 b) entwickelte Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit K_{RAD} von der Temperatur T zurück:

$$K_{\text{RAD}} = \frac{16}{3} n^2 \sigma_{\text{SB}} \frac{T^3}{\langle \epsilon(T) \rangle} \quad (3.54)$$

$$\frac{1}{\langle \epsilon(T) \rangle} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{\epsilon_\lambda(\tau)} \frac{\partial J_\lambda(\tau)}{\partial T} d\lambda}{\int_0^\infty \frac{\partial J_\lambda(\tau)}{\partial T} d\lambda} \quad (3.54a)$$

(n Brechungsindex, σ_{SB} Stefan-Boltzmann-Konstante, ϵ_λ Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ , J_λ PLANCK'sche Strahlungs-Funktion (3.53a).

Danach ist die Temperatur-Abhängigkeit von K_{RAD} durch zwei Terme bestimmt: der Einfluß des stark anwachsenden T^3 -Gliedes wird durch die Konkurrenz einer ebenfalls mit T ansteigenden mittleren freien Weglänge $\frac{1}{\langle \epsilon(T) \rangle}$ der "grauen" Photonen abgeschwächt.

Entscheidend im Hinblick auf die Anwendbarkeit der Formel (3.54) für Interpretationen von experimentellen Ergebnissen vorliegender Arbeit (und auch anderer Autoren) sind einige Voraussetzungen, unter denen CLARK's Aussage gilt:

1. Betrachtung der Strahlungsverhältnisse im "Innern"

eines Körpers, d.h. die räumlichen Dimensionen des Körpers sind groß gegen die mittlere freie Weglänge der Photonen, sodaß strahlende Begrenzungsflächen nicht ins Gewicht fallen. (3.55a)

2. Der Temperaturgradient im strahlenden Körper ist so

klein (z.B. im Erdinnern), daß der Einfluß der Temperatur-Variation der Extinktion (bezw. der mittleren (3.55b) freien Weglänge) der Photonen gegenüber der der PLANCK-Funktion J_λ vernachlässigbar bleibt.

Die Voraussetzungen müssen im Lichte der experimentellen Ergebnisse optischer Untersuchungen an Olivin diskutiert werden:

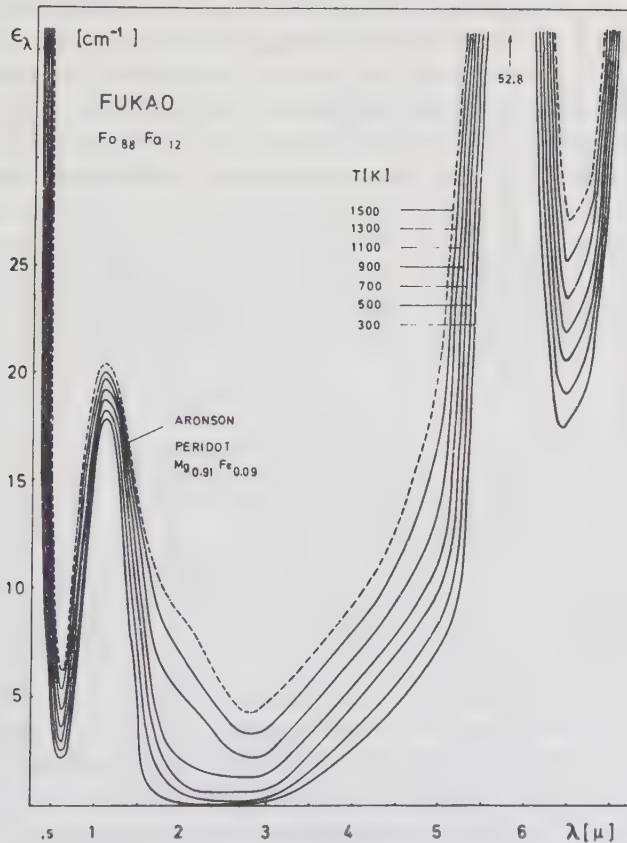


ABB. 3.6 Variation des spektralen Extinktions-Koeffizienten ϵ_λ von Olivin $\text{Fo}_{88}\text{Fa}_{12}$ mit der Photonen-Wellenlänge λ bei verschiedenen Temperaturen T nach FUKAO et al. (1968). Im Wellenlängen-Bereich um $\lambda \approx 1 \mu$ sind die Korrekturen von ARONSON et al. (1970) berücksichtigt worden.

3.2.4.3 Temperatur-Abhängigkeit der mittleren freien Photonen-Weglänge im Olivin

Die spektroskopischen Untersuchungen des Extraktions-Koeffizienten ϵ_λ durch FUKAO et al. (1968) an natürlichem Olivin $\text{Fo}_{88}\text{Fa}_{12}$ (Abb. 3.6) lassen eine sehr starke Temperatur-Abhängigkeit von ϵ_λ erkennen (ϵ_λ ist definiert durch

$$\frac{I_\lambda}{I_{\lambda_0}} = 1 - \epsilon_\lambda dx \quad (3.56)$$

wobei I_{λ_0} die spektrale Intensität einer in ein Kristall-Plättchen der Dicke dx eintretenden Strahlung der Wellenlänge λ und I_λ die durch Extinktion geschwächte Intensität der austretenden Strahlung ist.).

Die Variation von ϵ_λ mit der Temperatur T ist in Abb. 3.7

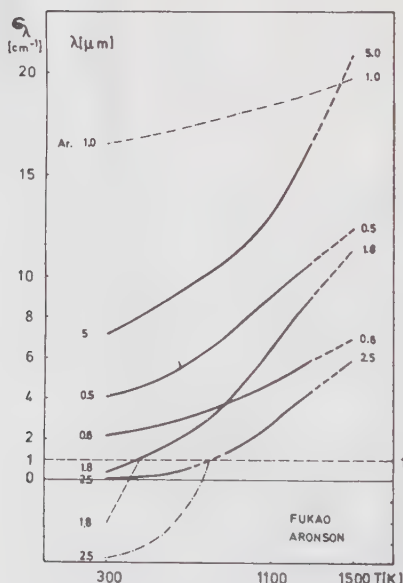


ABB. 3.7 Explizite Temperatur-Abhängigkeit des spektralen Extinktions-Koeffizient ϵ_λ von Olivin nach FUKAO et al. (1968). Die Kurve für $\lambda=1\mu$ entspricht einer Korrektur von ARONSON et al. (1970).

explizite dargestellt. Gerade im Wellenlängen-Intervall $1.8\mu < \lambda < 2,5\mu$, wo die in (3.54a) auftretende, wichtige Spektral-Funktion $\frac{\partial J_\lambda}{\partial T}$ maximale Werte erreicht, nimmt die durch

$$\langle l \rangle_{\lambda \text{ Photon}} = \epsilon_\lambda^{-1} \quad (3.57)$$

definierte mittlere freie Photonen-Weglänge bei Temperatur-Steigerung bis 1300 K etwa um einen Faktor 100 ab. Dies wird von ARONSON et al. (1970) durch ϵ -Messungen bis zu 1500 K an monokristallinem Peridot $\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}$ mit polarisiertem Licht bestätigt.

3.2.4.4 Konsequenzen für die Anwendbarkeit CLARK's Theorie

Die starke Temperatur-Abhängigkeit des Extinktions-Koeffizienten ϵ_λ bringt mit sich, daß die von CLARK zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit (3.54) neben $\frac{1}{2} \epsilon_\lambda \frac{\partial^2 J_\lambda}{\partial T^2}$ vernachlässigte Größen $\frac{\partial \epsilon_\lambda}{\partial T} \cdot \frac{\partial J_\lambda}{\partial T}$ und $\frac{1}{2} J_\lambda \frac{\partial^2 \epsilon_\lambda}{\partial T^2}$ bei Olivin nicht unberücksichtigt bleiben können. Dies zeigen die mit Hilfe von FUKAO's Daten über $\epsilon_\lambda(T)$ ermittelten Ergebnisse in Tab. 3.2.

T [K]	900			1100			1300		
$\lambda [\mu]$	1.8	2.5	5	1.8	2.5	5	1.8	2.5	5
U/ V	0.66	1.60		0.93	1.79	2.52	1.19	2.03	5.08
W/ V	0.07	0.24		0.11	0.15	1.59	0.15	0.21	2.62

$$U := \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \frac{\partial J}{\partial T}, \quad V := \frac{1}{2} \epsilon \frac{\partial^2 J}{\partial T^2}, \quad W := \frac{1}{2} J \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2}$$

Zusätzlich ist in Laborexperimenten, bei denen endliche Wärmeströme produziert werden (s. Meßmethode, Kap. 7), die Voraussetzung (3.55b) sehr kleiner Temperatur-Gradienten - so wie sie etwa in der Erde herrschen - nicht erfüllt. Es erweist sich deshalb als notwendig, die Theorie des Wärmetransports so zu erweitern, daß sie auch im Falle der stringenteren Bedingungen der Laborbeobachtung zur Interpretation angewendet werden kann.

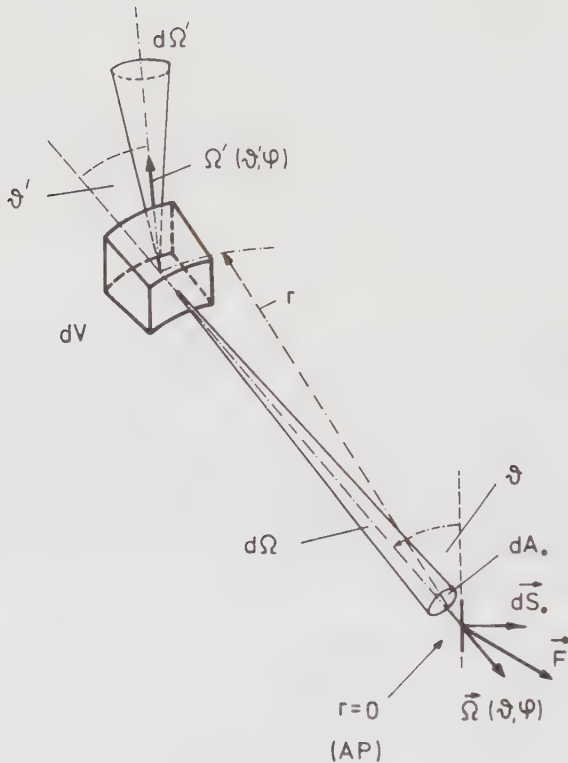


ABB. 4.1 Zur Berechnung der spektralen Strahlung-Intensität $I_{\lambda 0}$ am Aufpunkt AP und des sich daraus ergebenden Energiestroms $\vec{F}$ durch ein gerichtetes Flächenelement $d\vec{S}_0$. Die aus dem Volumenelement dV innerhalb des Raumwinkels $d\Omega$ austretende, und längs ihres Weges zum Aufpunkt durch Extinktion abgeschwächte Strahlung setzt sich zusammen aus der in dV emittierten Strahlung und der in dV aus allen Raumwinkeln $d\Omega'$ eintreffenden, gestreuten Strahlung. Ein nicht-verschwindender Netto-Energiestrom $\vec{F}$ ergibt sich aufgrund der Existenz eines endlichen Temperatur-Gradienten.

4. ERWEITERUNG DER THEORIE DES WÄRMETRANSPORTS DURCH TEMPERATURSTRAHLUNG

Die Erweiterung der Theorie der Wärmeleitung durch thermische Photonen gegenüber der grundlegenden Arbeit von CLARK bezieht sich auf die Einführung der Berücksichtigung der starken Temperatur-Abhängigkeit der Extinktion und endlicher Temperatur-Gradienten innerhalb des Körpers.

Trotz dieser Einführung erweist es sich als möglich, die Vorgehensweise von CLARK beizubehalten, wobei der Preis dafür allerdings eine formalistische Ausweitung um ein 5-faches ist. Einzelne ausgedehnte Rechengänge sind im Anhang explizitiert und hier im Ergebnis zusammengefaßt.

Nach der Erläuterung der grundlegenden Begriffe über den Energie-Transport der Strahlung sollen die sich ergebenden Unterschiede zwischen der hier entwickelten Theorie und derjenigen CLARK'S in Stationen gegenübergestellt werden.

4.1 Energietransport durch Temperatur-Strahlung

Unter der Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge der Photonen klein gegen die Ausdehnung des Körpers ist, können ungeachtet strahlender Oberflächen die Verhältnisse im "Innern" des Körpers betrachtet werden. (3.55a).

In ABB. 4.1 soll zunächst ein Aufpunkt AP (zugleich Ursprung eines Polarkoordinaten-Systems (r, ϑ, φ)) an beliebiger Stelle im "Innern" des Körpers betrachtet und dort die sich einstellende Intensität der Strahlung aufgrund von Temperatur-Verteilung, Emission, Absorption und Streuung im gesamten Körper berechnet werden:

Der Beitrag des in der Richtung $\vec{\Omega}$ im Abstand r liegenden Volumenelements dV zur Intensität der Strahlung am Aufpunkt AP setzt sich zusammen aus

1. der in den Raumwinkel $d\Omega$ emittierten Energie dE_e
2. der in den Raumwinkel $d\Omega$ aus allen Raumwinkeln $d\Omega'$ gestreuten Energie dE_s .
3. Dieser Energiebetrag wird auf dem Weg zum Aufpunkt AP durch Extinktion (Absorption und Streuung) geschwächt:

1. Emission

Die Materie eines Volumenelementes dV emittiert in der Zeit dt im Wellenlängenintervall $d\lambda$ in den Raumwinkel $d\Omega$ die Energie

$$dE_{\lambda e} = j_{\lambda} dV d\Omega d\lambda dt \quad (4.1a)$$

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz ist der Volumen-Emissionskoeffizient j_{λ} durch

$$j_{\lambda} = n_{\lambda}^2 \alpha_{\lambda} J_{\lambda} \quad (4.1b)$$

mit Berechnungsindex n_{λ} , Volumen-Absorptionskoeffizient α_{λ} und Planckscher Strahlungsfunktion J_{λ} verknüpft. Ist $d\Omega$ durch das Flächenelement dA_0 am Aufpunkt definiert ($d\Omega = \frac{dA_0}{r^2}$), dann wird von dV der Beitrag

$$dE_{\lambda e} = n_{\lambda}^2 \alpha_{\lambda} J_{\lambda} \frac{dA_0}{r^2} dV d\lambda dt \quad (4.1c)$$

emittiert.

2. Streuung

Aufgrund der aus dem Raumwinkel $d\Omega'$ in dV einfallenden Strahlung der Intensität $i_{\lambda}(\Omega')$ wird der in den Gesamtraum gestreute Betrag

$$dE_{\lambda s} (d\Omega' \rightarrow 4\pi) = \sigma_{\lambda} i_{\lambda}(\vec{\Omega}') d\Omega' dV d\lambda dt \quad (4.2a)$$

durch den Volumen-Streukoeffizienten σ_{λ} bestimmt. Die Streuung aus allen Richtungen $\vec{\Omega}'$ in alle Richtungen $\vec{\Omega}$ ist

$$dE_{\lambda s} (4\pi \rightarrow 4\pi) = \sigma_{\lambda} \int i_{\lambda}(\vec{\Omega}') d\Omega' \cdot dV d\lambda dt \quad (4.2b)$$

In erster Näherung soll die Streuung als isotrop vorausgesetzt sein. Damit wird in den Raumwinkel $d\Omega$ nur der Bruchteil $dA_0/4\pi r^2$ von (4.2b) gestreut, was nach Einführung der mittleren Intensität

$$I_{\lambda} = \frac{1}{4\pi} \int i_{\lambda}(\vec{\Omega}) d\Omega \quad (4.2c)$$

$$dE_s (4\pi \rightarrow 4\pi) = \sigma_{\lambda} I_{\lambda} \frac{dA_0}{r^2} dV d\lambda dt \quad (4.2d)$$

ergibt.

3. Extinktion

Die Energie im Strahlenbündel $d\Omega$ wird durch Extinktion längs des Weges vom strahlenden Element dV zum Aufpunkt AP um den Faktor

$$F_{ex} = e^{-\int_0^r \epsilon_{\lambda}(r') dr'} \quad (4.3)$$

abgeschwächt.

Die im Aufpunkt AP ankommende Gesamtenergie ist demnach

$$dE_{\lambda} = (dE_{\lambda e} + dE_{\lambda s}) \cdot F_{ex} \quad (4.4a)$$

und die Intensität ergibt sich dort aus dem Beitrag sämtlicher Volumenelemente dV :

$$I_{\lambda_0} = \frac{1}{4\pi} \int_V \frac{dE_{\lambda}(dV)}{dt dA_0 d\lambda} \quad (4.4b)$$

zu

$$\begin{aligned} I_{\lambda_0} &= \int_V \sigma_{\lambda} I_{\lambda} e^{-\int_0^r \epsilon_{\lambda}(r') dr'} \frac{dV}{4\pi r^2} \\ &= \int_V n_{\lambda}^2 \alpha_{\lambda} J_{\lambda} e^{-\int_0^r \epsilon_{\lambda}(r') dr'} \frac{dV}{4\pi r^2} \end{aligned} \quad (4.4c)$$

I_{λ} kann hieraus noch nicht berechnet werden, da I_{λ} im Gegensatz zu den als beliebig zugelassenen Größen n_{λ} , σ_{λ} , α_{λ} , ϵ_{λ} und J_{λ} (in Abhängigkeit des sich einstellenden Temperaturfeldes $T(r, \vartheta, \varphi)$) nicht bekannt ist.

4. Gang der Berechnung

Zunächst wird deshalb die rechte Seite (RS) von (4.4c) berechnet und dann ein allgemeiner Ansatz für I_{λ} als Funktion der Temperaturverteilung $T(r)$ gemacht, mit dessen Hilfe dann I_{λ_0} gefunden werden kann.

Aufgrund der bei endlichem Temperaturgradienten inhomogenen Temperaturverteilung ist zu erwarten, daß die Intensität am Aufpunkt richtungsabhängig, also anisotrop ist (bei CLARK nicht der Fall).

Aus diesem Strahlungsfeld $I(\vec{r}, \vec{\Omega})$ wird sich schließlich über die Berechnung eines Netto-Energieflusses $\vec{F}$ durch eine gerichtete Fläche $d\vec{S}_0$ nach dessen Linearisierung $\vec{F} \sim \vec{\nabla} T$ die (spektrale) Wärmeleitfähigkeit $K_{RAD \lambda}$ als Proportionalitätskonstante ergeben.

Die Berechnung der totalen Wärmeleitfähigkeit durch Berücksichtigung aller Wellenlängen λ erfolgt dann in Abschnitt 4.3.

4.2 Der Einfluß von starker Temperatur-Abhängigkeit der Extinktion und endlichem Temperatur-Gradienten

Von hier ab sollen, da die unterschiedlichen Voraussetzungen zu CLARK's Theorie weitreichende Konsequenzen zeigen, neben

den Zwischenergebnissen dieser Arbeit auch diejenigen von CLARK positionsweise eingefügt bzw. nebeneinandergestellt werden. Die expliziten Berechnungen finden sich im Anhang A.1 und A.2.

4.2.1 Voraussetzungen der Theorie

Neben der beibehaltenen Bedingung (3.55a), daß sich diese Aussagen nur im "Innern" des Körpers anwenden lassen, werden hier folgende Erweiterungen zugelassen:

CLARK

DIESE ARBEIT

$$1 \cdot \frac{K}{cm} \Rightarrow$$

$$\nabla T$$

Zunächst beliebig, spätere Einschränkungen durch Konvergenzkriterien (s. A2.3) auf

$$< 100 \frac{K}{cm} \text{ für alle } T_i, \text{ wo } \epsilon(T) > 1 \quad (4.5a)$$

$$< 20 \frac{K}{cm} \text{ -----, -----} > .2 \quad (4.5b)$$

sodaß für die theoretische Behandlung der Größen ϵ, α, σ und n gilt

$$\neq f(r) \quad \epsilon_\lambda, \alpha_\lambda = f(T(r)) \quad (4.5c)$$

$$\sigma_\lambda, n_\lambda = \text{const.} \quad (4.5d)$$

(σ, n könnten auch - sofern physikalisch geboten und entsprechende Daten vorhanden - als variierende Größen

$$\sigma, n = f(T(r), r) \quad (4.5e)$$

ohne prinzipielle Schwierigkeit in eine formal gleiche Theorie eingebaut werden)

Als Rechtfertigung der Voraussetzung (4.5d) mag einmal die für Olivin in weiten T - und λ -Bereichen beobachtete ungefähre Konstanz des Wertes $n_\lambda \approx 1.67$ dienen, im Falle der Streuung darf angenommen werden, daß diese im Wesentlichen durch die geometrischen Effekte der Kristallitgrenzen-Streuung beim hier vorliegenden polykristallinen Material bestimmt wird, und damit in guter Näherung Temperatur-unabhängig ist. An den Kristallitgrenzen variiert zwar der Brechungsindex n_λ sprunghaft, aber aufgrund der extremen Kurzwelligkeit dieser Schwankungen (Korndurchmesser $\approx 10\mu$) wäre es nicht sinnvoll, eine explizite Raum-periodische Abhängigkeit $n(r)$ und damit $\sigma = \sigma(r)$ einzuführen, da wegen der Langwelligkeit der Temperatur-Strahlung die im Temperaturgleichgewicht sich einstellende Temperatur-

J, ΔJ Basisfunktionen

$$\begin{aligned} \nabla(\propto J) \cdot (\nabla T + \nabla(\Delta T) + \nabla(\Delta^2 T) + \dots) & \quad (4.7a) \\ \Delta(\propto J) (1 + \Delta T + (\nabla T)^2 + \Delta^2 T + \dots) \\ \nabla(\Delta(\propto J)) (\nabla T + \nabla(\Delta T) + \nabla(\Delta^2 T) + \dots) \end{aligned}$$

Diese Darstellung (4.7) erlaubt, den

4.2.3 Streuanteil zur lokalen Intensität

zu bestimmen, indem für I_λ ein Ansatz analog zu (4.) mit denselben Basisfunktionen aber noch zu bestimmenden Koeffizienten a_i gemacht wird.

Zur Lösung der Integrale auf der linken Seite von (4.4c) müssen, da die Basisfunktionen (4.7a) ja nicht als Funktion des Ortes bekannt sind, diese alle einzeln um den Aufpunkt AP entwickelt werden.

Aufgrund der linearen Unabhängigkeit der Basisfunktionen (4.7a) lassen sich die eingeführten Konstanten a_i dann durch Koeffizientenvergleich bestimmen:

Sie sind durchweg Funktionen

$$a_i = f_i(n, \sigma, \epsilon, \alpha, \epsilon', \epsilon'' \text{ usw})$$

der optischen Konstanten und deren Temperaturableitungen, die aufgrund der experimentellen Daten als bekannt vorausgesetzt sind.

Damit ist die Intensität I_λ als Funktion des Ortes $\vec{r}$ (über die Temperaturverteilung $T(\vec{r})$) und der optischen Konstanten bestimmt. Da das Temperaturfeld auch über vektorielle Größen wie z.B. ∇T oder $\nabla(\propto J(T))$ in die Abhängigkeit eingeht, ist I_λ von der Richtung $\vec{\Omega}$ abhängig (anisotrop). Dieses sinnvolle Teilergebnis rechtfertigt zugleich den zu Beginn der Theorie gemachten Ansatz, Mittelwerte über alle Richtungen (4.2c) zu betrachten. Mit dem bekannten Strahlungsfeld $I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega})$ ist es möglich, den

4.2.4 Netto-Energiefluß $\vec{F}_\lambda$

zu berechnen. Dazu wird die Netto-Energierate $\frac{dE_0}{dt}$ betrachtet, die durch eine Einstrahlung aus allen Richtungen $\vec{\Omega}$ ein gerichtetes Flächenelement $d\vec{S}_0$ in Richtung von $d\vec{S}_0$ passiert (Abb. 4.1)

Dabei definiert

$$\frac{dE_0}{dt} = \frac{1}{\epsilon_0} \vec{F}_\lambda \cdot d\vec{S}_0 \quad (4.8)$$

zugleich den (Netto-) Wärmestrom $\vec{F}_\lambda$, der durch das Strahlungsfeld $I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega})$ hervorgerufen wird.

$$\frac{dE_0}{dt} = \int_V [n^2 \alpha J + \sigma I]_\lambda e^{-\int_0^r \epsilon_\lambda(r') dr'} \vec{\Omega} dS_0 \frac{dV}{\epsilon_0 r^2} \quad (4.9)$$

läßt sich so umformen, daß für den interessierenden Wärmestrom $\vec{F}$ gilt

$$\vec{F}_\lambda = \int_V [n^2 \alpha J + \sigma I]_\lambda e^{-\int_0^r \epsilon_\lambda(r') dr'} \frac{1}{r^2} \vec{\Omega} dV \quad (4.10)$$

Ausgedehnte, aber nach Reihen-Entwicklungen von α , J , I und ϵ geradlinige Auswertung dieses Ausdrucks führt zu

$$\vec{F}_\lambda = \left[\frac{\epsilon_0}{3} \frac{n^2}{\epsilon} J' + \frac{\epsilon_0}{3} \frac{n^2}{\epsilon} \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{\epsilon'}{\epsilon} \right) J \right]_\lambda \nabla T \quad (4.11a)$$

$$+ \left[F_0 A_0 + F_1 A_1 + F_2 A_2 + F_3 A_3 \right]_\lambda (\nabla T)^3 \quad (4.11b)$$

$$+ O(\Delta T \nabla T, \nabla(\Delta T)) \quad (4.11c)$$

wobei die Faktoren $F_1 = f(n, \sigma, \alpha, \epsilon, \epsilon', \epsilon'', \epsilon''')$

$$A_1 = f(\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''', J, J', J'', J''') ,$$

die von den optischen Konstanten, der Planck-Funktion und deren T-Ableitungen abhängen, im Anhang unter (A1.21) bzw (A1.23e) ausgeführt sind.

$\vec{F}$ setzt sich demnach aus einem linearen (LIN) und einem cubischen Term (CUB) zusammen, wobei bei letzterem die von ΔT -abhängigen Anteile gegen den $(\nabla T)^3$ -Term nicht ins Gewicht fallen; denn nach detaillierten Abschätzungen von VAN DER HELD (1952) ist im "Innern" eines auch in Gegenwart von Strahlung im Zustand des Temperaturgleichgewichts sich befindlichen Körpers

$$\Delta T \ll (\nabla T)^2 \quad (4.12)$$

4.3 Wärmeleitfähigkeit durch Temperatur-Strahlung

Unter gewissen Einschränkungen des maximal zulässigen T-Gradienten - sie sind in Abschnitt 6.1 dargelegt und sollen hier vorausgesetzt sein - kann (4.11) linearisiert werden:

$$\vec{F}_\lambda = \vec{F}_{RAD} \sim \nabla T \quad (4.13)$$

Dabei ist die Proportionalitätskonstante als spektrale Wärmeleitfähigkeit $K_{\text{RAD } \lambda}$ zu interpretieren.

Die Summe aller spektralen Beiträge ergibt die totale, gesuchte Wärmeleitfähigkeit

$$K_{\text{RAD}} = K_{\text{RAD } 1} + K_{\text{RAD } 2} \quad (4.14)$$

mit

$$K_{\text{RAD } 1} = \frac{4\pi}{3} n^2 \int_0^{\infty} \frac{1}{\epsilon_{\lambda}} J'_{\lambda} d\lambda \quad (4.14a)$$

$$K_{\text{RAD } 2} = \frac{4\pi}{3} n^2 \int_0^{\infty} \frac{1}{\epsilon_{\lambda}} \left(\frac{\alpha'_{\lambda}}{\alpha_{\lambda}} - \frac{\epsilon'_{\lambda}}{\epsilon_{\lambda}} \right) J_{\lambda} d\lambda \quad (4.14b)$$

(' symbolisiert T-Ableitung)

$K_{\text{RAD } 1}$ ist CLARK's Ausdruck für die Gesamt-Wärmeleitfähigkeit, der sich bei Kenntnis des Extinktions-Spektrums $\epsilon = \epsilon(\lambda)$ berechnen läßt.

Aber es kommt hiernach noch in linearer Näherung ein weiterer Term hinzu, für dessen Berechnung keine speziellen experimentellen Untersuchungen von $\alpha = f(\lambda)$ vorliegen.

Da α und ϵ jedoch über den Streukoeffizienten

$$\sigma_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} - \alpha_{\lambda} \quad (4.15)$$

zusammenhängen, kann $K_{\text{RAD } 2}$ bei Kenntnis von $\epsilon(\lambda)$ in Abhängigkeit von angenommenen Werten für σ_{λ} ebenfalls berechnet werden.

4.3.1 Voraussetzende Bedingungen an die Streuung

1. Gemäß der in Abschnitt 4.2.1 begründeten Voraussetzung, daß die hauptsächlich geometrische Streuung Temperatur-unabhängig ist, gilt

$$\sigma'_{\lambda} = 0 \Rightarrow \alpha'_{\lambda} = \epsilon'_{\lambda} \quad (4.16)$$

2. Da die als geometrische Streuung angenommene Ablenkung der Strahlung durch Brechung zustandekommt, und der Brechungsindex n_{λ} für Olivin im betrachteten Wellenlängenbereich eine sehr kleine Dispersion zeigt ($n \approx 1.67 = \text{const}$), mag auch für den makroskopischen Streukoeffizienten

$$\sigma_{\lambda} \approx \text{const.} \quad (4.17)$$

angenommen werden.

Diese Annahme wird von der Vorstellung unterstützt, daß die Photonen an den Kristallitgrenzen durch eine dort erhöhte Konzentration von freien Elektronen gestreut werden, deren

Wirkungsquerschnitt nach (3.1) λ -unabhängig ist.

Mit den Voraussetzungen (4.16 und 17) läßt sich dann nach stückweiser Integration die

4.3.2 Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur und der Streuung

ermitteln:

Wegen $K_{\text{RAD } 2} = \frac{4\pi}{3} n^2 \int_0^\infty \frac{\epsilon'_\lambda}{\epsilon_\lambda} \frac{\sigma}{(\epsilon_\lambda - \sigma)} J_\lambda d\lambda$ kann

das bekannte Extinktions-Spektrum von Olivin zur stückweisen Integration verwendet werden:

$$K_{\text{RAD}} = \frac{4\pi}{3} n^2 \sum_i \frac{1}{\epsilon_i} \left[\int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} J'_\lambda d\lambda + \frac{\epsilon'_i}{\epsilon_i} \frac{\sigma}{(\epsilon_i - \sigma)} \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} J_\lambda d\lambda \right], \quad (4.18)$$

wobei K_{RAD} dabei als Funktion auch des Unbekannten, beliebig anzunehmenden Streukoeffizienten σ erscheint.

Nach (3.4)

$$J_\lambda = \frac{C_{10}}{(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1) \lambda^5} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} C_{10} &= 2 h c^2 \\ C_2 &= \frac{h c}{k_B} \end{aligned} \quad (4.19)$$

ergibt sich schließlich

$$K_{\text{RAD } 1} = \frac{4\pi}{3} n^2 \frac{C_{10}}{C_2^4} T^3 \cdot \sum_i \frac{1}{\epsilon_i(T)} \int_{x(\lambda_{i+1}, T)}^{x(\lambda_i, T)} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.20a)$$

$$K_{\text{RAD } 2} = \frac{4\pi}{3} n^2 \frac{C_{10}}{C_2^4} T^4 \sum_i \frac{\frac{\partial}{\partial T} \epsilon_i(T)}{\epsilon_i^2(T)} \frac{\sigma}{(\epsilon_i(T) - \sigma)} \cdot \int_{x(\lambda_{i+1}, T)}^{x(\lambda_i, T)} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad (4.20b)$$

als explizite Darstellungen der Temperatur-Abhängigkeit, die neben den T^3 - bzw T^4 - Termen in konkurrierendem Maße auch von den Spektral-Termen $\epsilon(T)$ und $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ bestimmt wird.

Auffallend ist, daß der durch die vorliegende Erweiterung der Theorie im Rahmen noch der linearen Näherung hinzugekommene Teil $K_{\text{RAD } 2}$ mit der Streuung verschwindet.

Zu Ende dieses Kapitels muß darauf hingedeutet werden, daß sich das Ergebnis dieser Theorie nicht nur im linearen Teil (4.14) von demjenigen CLARK's unterscheidet, sondern ganz besonders im cubischen Teil (4.11b). Dies hat vor allen Dingen für die Anwendbarkeit der theoretischen Aussagen entscheidende Konsequenzen (s. Abschnitt 6.1).

5. DRUCK-ABHÄNGIGKEIT DER WÄRMELEITUNG - BISHERIGE EXPERIMENTELLE BEFUNDE UND THEORETISCHE BESCHREIBUNGEN - ZUSAMMENHANG MIT DEM GRÜNEISEN-PARAMETER

Durch Druck-Anwendung werden die Bausteine des Kristallgitters näher zusammengebracht. Dies bewirkt zum einen eine Änderung der Kopplungskonstanten zwischen den Atomen, was zu einer Variation der Zustandsdichte der Phononen führt, zum anderen eine Änderung des Kristallfeldes und damit eine Verschiebung der Energie-Niveaus der elektronischen Zustände der die optische Absorption verursachenden Atome.

Der Effekt des Druckes auf die Phononen - und auf die Photonen-Leitfähigkeit sollen in zwei getrennten Abschnitten diskutiert werden.

Eng verknüpft mit den thermischen Gitter-dynamischen Vorgängen ist die GRÜNEISEN-Konstante γ , in der ein Maß für die Reaktion des Kristallgitters auf von außen hervorgerufene Kompression zu sehen ist. Unabhängig von der 'makroskopischen', aufgrund einer thermodynamischen Beziehung definierten Konstanten γ_{Th} wird eine Relation entwickelt, die es gestattet, aufgrund der p-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit eine pauschal an die Schwingungs-Moden gekoppelte 'mikroskopische' GRÜNEISEN-Konstante γ_{PH} zu berechnen.

5.1 Überblick über bisherige Messungen von K(p) und D(p)

Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit K unter variierendem Druck p bis zu $p=12\text{kb}$ sind schon von BRIDGEMAN (1924) in dessen klassischen Experimenten u.a. an ungebranntem Pyrophyllit und NaCl bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Die von HUGHES et al. (1967) in jüngerer Zeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse an gefeuertem Talk (dem gebrannten Pyrophyllit im thermischen Verhalten wohl sehr ähnlich) und an Dunit bei $p \leq 19\text{kb}$ und $T \leq 575\text{K}$ zeigen wie die Ergebnisse BRIDGEMAN's im Bereich kleiner Drucke ($p \leq 5\text{kb}$) einen nichtlinearen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck.

HUGHES et al. beschreiben ihre Meßdaten phänomenologisch generell mit einem Hyperbel-Ansatz

$$K \sim (p + p_0)^{-1}, \quad (5.1)$$

sprechen damit also dem Festkörper auch für Drucke $> 5\text{kb}$ ein

deutlich von einer linearen Variation abweichendes Verhalten zu. Dieser Schluß, nämlich daß dieses Verhalten eine Eigenschaft des Kristallgitters sei, kann nicht akzeptiert werden. Nach systematischen Versuchsreihen über den Einfluß der Porosität (FRANCL et al., 1954) und über den Einfluß von Sättigungs-Flüssigkeit in Gesteinen (WALSH et al., 1966) auf die Wärmeleitfähigkeit ist deren extremes nicht lineares Anwachsen bei niederen Drucken zweifellos auf diese Effekte zurückzuführen, zumal ja HUGHES et al. für $p > 5 \text{ kb}$ derart große Meßfehler und Streuungen erhalten, daß sie sich im Falle des Dunits nur noch durch lineare Anpassung zu helfen wissen.

Es muß betont werden, daß die Meßergebnisse von HUGHES et al. insgesamt zweifelhaft erscheinen, da ihre Werte für Dunit (Olivin) mit $K = 0.08 \text{ W/cm deg}$ (bei Raumtemperatur) ungewöhnlich hoch liegen. Mag sein, daß das Einsetzen eines Klebstoffes zwischen den Thermoelementen (stationäre ÄNGSTRÖM-Methode) ihre Meßwerte verfälscht.

SCHLOESSIN et al. (1972) haben im Druck-Bereich 19-56 kb die Wärmeleitfähigkeit von Enstatit bei Raumtemperatur gemessen.

In der Absicht, einen experimentellen Beitrag, grundlegend für das Vorantreiben der Theorie der Phononen-Leitung für den einfachen Fall von Kristallen hoher Gittersymmetrie zu liefern, haben ALN und BÄCKSTRÖM (1975) die Wärmeleitfähigkeit von NaCl bis $p \leq 40 \text{ kb}$ bei Raumtemperatur bestimmt. Die von ihnen gefundene sehr schwache Abweichung von einer linearen Variation $K(p)$, die sich jedoch erst oberhalb 25kb bemerkbar macht, kann für dieses Material aufgrund der durchgeführten Korrekturen des Druck-Gradienten (Belt-Einsatz) mit guter Berechtigung als existent angesehen werden, wohingegen die Absolutwerte nach den Ausführungen des Kap. 7 wegen des stark vereinfachten Auswertungskalküls nicht als Standard genommen werden dürften.

Unter den neueren Arbeiten zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit D in Abhängigkeit vom Druck sind zunächst FUJISAWA et al. (1968) zu nennen. Für synthetisierten polykristallinen Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 und NaCl finden sie mit der instationären Ängström-Methode innerhalb des Meßfehlers bis zu $p = 50 \text{ kb}$ (und $T \leq 1450 \text{ K}$) eine lineare Abhängigkeit

$$D = D_{p=0} + \text{const} \cdot p, \quad (5.1a)$$

und erklären dies durch die Effekte der Phononen-Leitung. Nach STAUDACHER (1971) schließlich, der einmal mit derselben Methode, wie FUJISAWA et al. sie verwendeten (gegenüber der in dieser Arbeit angewandten Methode modifiziert), einmal mit der Impuls-Methode, die Abhängigkeit $D(p)$ bei Drucken bis zu $p=25\text{kb}$ und Temperaturen bis zu $T=1000\text{K}$ an natürlichen, polykristallinen Olivin $\text{Fe}_{92}\text{Fa}_{08}$ vom Dreiser Weiher bestimmt hat, wird - wieder innerhalb des Meßfehlers - die Relation (5.1a) bestätigt.

Da bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Daten über das Produkt $\rho \cdot c_p(p, T)$ bei hohen Drucken und hohen Temperaturen von Olivin bekannt waren, konnten aus den $D(p, T)$ -Messungen keine Schlüsse auf die Wärmeleitfähigkeit $K(p, T)$ gezogen werden.

5.2 Druck-Effekt auf den Phononen-Beitrag zur Wärmeleitung

Bis heute vermag die Gitterdynamik im Falle komplizierterer Kristallstrukturen den Effekt des äußeren Druckes auf die Wärmeleitfähigkeit durch die Deformation des Kristallgitters nicht quantentheoretisch zu beschreiben, denn 1. kann sie die Wärmeleitfähigkeit K nur dadurch berechnen, daß sie das System der interatomaren Kopplungskonstanten γ_i und der interatomaren Distanzen a_i durch die zwei phänomenologischen Parameter Mittleres Zellvolumen A_0^3 und GRÜNEISEN-Konstante γ ersetzt, 2. ist die theoretische Beschreibung der Variation der γ_i mit p - etwa durch Berechnung der Variation der Orbital-Wechselwirkungen und damit der Atombindungen aufgrund der veränderlichen Distanzen a_i - noch nicht möglich, wenn auch schon experimentelle Daten über die Variation der a_i mit p durch X-Strahl-Analysen vorliegen.

Deshalb erschöpfen sich die Versuche, die Abhängigkeit $K(p)$ zu erfassen, bis heute in phänomenologischen Ansätzen, wie sie von Autoren vorgeschlagen werden, die selbst nicht auf dem Gebiet der Gitterdynamik arbeiten.

MOONEY und STEG (1969) etwa nehmen das von KLEMENS (1958) und LEIBFRIED und SCHLÖMANN (1954) für Temperaturen $T > \Theta$ abgeleitete Ergebnis (3.31) im Falle des idealen Kristalls

$$K \sim \frac{1}{\gamma^2} A_0 \frac{\Theta^3}{T} \quad (5.2a)$$

und berechnen 1. unter Beachtung der Beziehung

$$\theta \sim \frac{v_m}{A_0} \quad (5.2b)$$

die die Debytemperatur θ mit der mittleren Schallgeschwindigkeit v_m verbindet, und 2. unter Verwendung des Ansatzes

$$v_m = v_{m0} (1 - \gamma (B_T^4 p) \cdot B^{-1} p) \quad (5.2c)$$

(B_T isothermer Kompressions-Modul) die p-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Da ihr Ergebnis, das auch quadratische Glieder in p enthält, die Kenntnis der im allgemeinen unbekannten (aber sicherlich sehr geringen) p-Ableitung von γ voraussetzt, muß zuerst auf einfachere Näherungen zurückgegriffen werden.

JAWSON (1957) etwa hat den Vorschlag von DUGDALE und McDONALD (1955) aufgenommen, wonach die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ der Phononen in dem analog zur Gaskinetik verwendeten Ansatz

$$K = \frac{1}{3} g c_v v_m \bar{l} \quad (5.3a)$$

am besten durch die Abhängigkeit

$$\bar{l} = \frac{A_0}{\beta \gamma T} \quad (5.3b)$$

beschrieben werden könne (β thermischer Volumen-Ausdehnungskoeffizient), und leiten durch Berücksichtigung der bekannten GRÜNEISEN-Gleichung

$$\gamma = \frac{\beta B_T}{g c_v} \quad (5.3c)$$

und der Näherung

$$g v_m^2 \approx B_T \quad (5.3d)$$

die p-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in der Form

$$K = \frac{1}{3 \gamma^2 T} A_0(p) B_T^{+\frac{3}{2}}(p) g^{-\frac{1}{2}}(p) \quad (5.3e)$$

ab, wobei γ unabhängig vom Druck vorausgesetzt ist. Mit dieser Beziehung und den von BRIDGEMAN (1924) bestimmten $B_T(p)$ -Daten gelingt es ihnen, dessen Meßwerte $K(p)$ für NaCl zumindest pauschal über den gesamten p-Bereich zufriedenstellend zu beschreiben.

5.3 GRÜNEISEN-Parameter und DEBYE-Temperatur

Das Phänomen einer endlichen Wärmeleitfähigkeit ist durch ein harmonisches Potential-Feld bei der zugrundegelegten Wechselwirkung der Gitteratome nicht zu erklären. Ebenso wenig die thermische Ausdehnung des Kristalls. Erst die Berücksichtigung eines anharmonischen Terms im Gitterpotential ϕ und damit auch

in der potentiellen Energie U des Gitters (KITTEL, 1970)

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k,l}^m \frac{1}{\epsilon_i} \phi_{ikl}^m (s_i^{n+m} - s_i^n) (\frac{1}{k} - \frac{1}{l}) (\frac{1}{l} - \frac{1}{k}) \quad (5.4)$$

mit

$$\phi_{ikl}^m = \frac{\partial^3}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l} \phi(|x|)_{x=x^m}$$

(m,n Gittervektoren,

x^m Gleichgewichtslage der Atome, $S_{i,k,l}^m$ Komponenten der Auslenkungen daraus) ermöglicht, beide Erscheinungen zu beschreiben:

So kommt es zur thermischen Ausdehnung (β) dadurch, daß mit steigender Temperatur T, d.h. mit wachsender Amplitude der Gitterschwingungen die Standardabweichung der Auslenkung S wächst. Der anharmonische Term trägt zur freien Energie F des Kristalls bei, sodaß F nur dann wieder ein Minimum annimmt, wenn die mittleren Positionen der Atome sich gegenüber denjenigen bei niedrigeren Temperaturen verändern. Werden die Abstände dieser Gleichgewichtslagen benachbarter Atome größer, dann dilatiert der Kristall ($\beta > 0$), werden sie kleiner, so kontrahiert er ($\beta < 0$).

Übersetzt in die quantenmechanische Beschreibung der Gitterschwingungen führt der anharmonische Term (5.4) zur Störenergie

$$U = \frac{1}{3} \sum_{\substack{q,q',q'' \\ j,j',j''}} U_{qq'q''}^{jj'j''} (a_q^j - a_q^{+j}) (\frac{1}{q'} - \frac{1}{q''}) (\frac{1}{q''} - \frac{1}{q'}) \quad (5.5)$$

(q Wellenvektoren, j Polarisationen, $U_{qq'q''}^{jj'j''}$ eine die ϕ_{ikl}^m enthaltende, hier nicht näher zu erklärende Größe), wodurch erst mit Hilfe des kubischen Produktes aus den Phononen-Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren (a^+ bzw a) die den endlichen Widerstand bewirkenden 3-Phononen-Umklapp-Prozesse (3.23 b)

$$q + q' = q'' + k_l \quad (5.6)$$

in die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit Eingang finden (k_l reziproker Gittervektor).

Bei sämtlichen Berechnungen der thermischen Eigenschaften des Kristalls ist man bemüht, das anharmonische Verhalten durch einen Parameter zu charakterisieren. Die diesbezüglich wich-

tigste Größe ist der GRÜNEISEN-Parameter γ .

In der Literatur gibt es nun eine ganze Reihe von Relationen, in denen γ enthalten ist und die als γ -definierend benutzt werden. Es soll deshalb zunächst kurz skizziert werden, inwiefern und unter welchen Voraussetzungen diese so definierten Größen γ zusammenhängen.

Bei dem Problem, aus der Kristall-Energie

$$E = E_0 + \sum_{q,j} \left(\langle n_{qj} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{qj}^j \quad (5.7)$$

(E_0 statische Gitterenergie, ω_{qj}^j Phononen-Frequenz, $\langle n_{qj} \rangle$ thermischer Mittelwert der Besetzungszahl der (q, j) -Moden) die allgemeine Zustandsgleichung

$$p + \frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{1}{V} \sum_{q,j} \gamma_{qj} \left(\langle n_{qj} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{qj}^j \quad (5.8)$$

zu finden, hat GRÜNEISEN (1912) für die Volumen-Abhängigkeit der einzelnen Gittermoden (q, j) die dimensionslosen Ausdrücke

$$\gamma_{qj} = - \frac{\partial \ln \omega_{qj}^j}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln \omega_{qj}^j}{\partial \ln g} \quad (5.9)$$

eingeführt. Zur Auswertung der Summe über die (q, j) hat er sich dann den stringenten Voraussetzungen der DEBYE-schen Näherung angeschlossen, die in Kapitel 3 (S. 26 ff) dargestellt sind.

Mit diesen Voraussetzungen sind alle mikroskopischen Parameter γ_{qj} (5.9) näherungsweise gleich groß:

$$\gamma_{qj} = \frac{\partial \ln v_m}{\partial \ln g} + \frac{\partial \ln q}{\partial \ln g} \approx \frac{\partial \ln v_m}{\partial \ln g} + \frac{1}{3} =: \gamma_m, \quad (5.10)$$

da ja für die Wellenzahlen q bei isotroper Kompressibilität $q \sim g^{1/3}$ gilt. In diesem Fall gilt (5.10) exakt, im allgemeinen Fall nicht isotroper Kompressibilität ist (5.10) nur eine Näherung.

So ist es verständlich, daß GRÜNEISEN (1912) bei der Berechnung der Kristall-Energie mit Hilfe des DEBYE-Modells zur Bezeichnung der Volumen-Abhängigkeit von Θ_D die Schreibweise

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V} \quad (5.11)$$

gewählt hat. - Nicht immer klar erscheint die Herkunft dieser

Bezeichnung bei Autoren, die γ über (5.11) einführen, aber keine (expliziten) DEBYE-Voraussetzungen machen oder angeben (z.B. LEIBFRIED et al., 1954)

GRÜNEISEN gelangte unter Verwendung von (5.3) zur Zustandsgleichung

$$\rho + \frac{\partial E_0}{\partial V} = \gamma \cdot \frac{E_{vib}}{V} \quad (5.12)$$

(E_{vib} Energie der Gitterschwingungen), die nach BORN und HUANG (1968) wohl ihre Gültigkeit auch jenseits der gemachten Voraussetzungen behält. Wenn dies der Fall ist, dann hängt der in (5.14) erscheinende Parameter γ mit den in der allgemeinen Zustandsgleichung (5.8) auftretenden γ_{qj} durch die Beziehung

$$\gamma = \frac{\sum_{qj} \gamma_{qj} (\langle n_{qj} \rangle + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{qj}^i}{\sum_{qj} (\langle n_{qj} \rangle + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{qj}^i} \quad (5.13)$$

zusammen; die γ_{qj} werden also dann mit den Energieinhalten der einzelnen Moden gewichtet.

Verschiedene Berechnungen, die unterschiedliche Modelle für die Kräfte zwischen den Atomen zugrundelegen, zeigen nun (BARRON, 1957), daß γ sehr wenig mit V variiert. GRÜNEISEN hat γ als Konstante behandelt und aus (5.12) nur unter Verwendung allgemein gültiger thermodynamischer Beziehungen die bekannte GRÜNEISEN-Gleichung

$$\gamma_{Th} := \gamma = \frac{\beta B_T}{\varrho \cdot c_v} \text{ bzw. } = \frac{\beta B_s}{\varrho c_p} \quad (5.14)$$

hergeleitet, die besagt, daß das Produkt aus $c_p \varrho$ zu dem Produkt von thermischer Ausdehnung β und Kompressionsmodul B_T proportional ist.

Da die Beziehung (5.14) für eine Berechnung von γ und damit der Überprüfung der Konstanz dieser Größe am geeignetsten ist, hat das hier über thermodynamische Größen zugängliche γ_{Th} - obwohl es am Ende GRÜNEISEN's Ableitungen mit all den darin enthaltenen Voraussetzungen steht - inzwischen primären Charakter erhalten, der sich gefestigt hat durch die Erscheinung, daß γ_{Th} aller untersuchten Materiale tatsächlich in weiten Bereichen fast völlig P- und T-unabhängig ist.

5.4 Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und γ

Der Umstand, daß die Phononen-Wärmeleitfähigkeit K von der Stärke der Anharmonizität der Gitterschwingungen abhängt, und diese Anharmonizität gewöhnlich pauschal durch einen Parameter γ in der berechneten Größe K ausgedrückt wird, ermöglicht umgekehrt eine experimentelle Bestimmung dieses Parameters

$$\gamma_K := \gamma \text{ aus } K(\gamma) \quad (5.15)$$

im Vergleich zu den aus thermodynamischen Größen gewonnenen

γ_{Th} von (5.14)

BARKER und CHEN (1970) gehen mit der modifizierten DEBYE-Voraussetzung (3.10)

$$\omega_j = v_m \varphi \quad \text{in den Ansatz} \quad K = \frac{1}{3} c_v v_m \bar{v} \quad (5.16a)$$

ein. Ihre mikroskopischen GRÜNEISEN-Parameter γ_m (5.10) werden damit alle gleich groß. Unter Verwendung eines sehr einfachen fragwürdigen Modells über die g -Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge $\bar{l}$ erhalten sie die Beziehung

$$\gamma_m \approx \frac{\beta_T}{K} \frac{\partial K}{\partial \rho} - \frac{1}{3} \quad (5.16b)$$

Mit ihr finden sie aus der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit am Beispiel von Pyrex-Glas, NaCl und einigen Polymeren γ_m -Werte, die durchweg um eine Größenordnung höher liegen als die parallel dazu bestimmten γ_{Th} -Werte. Eine befriedigende Erklärung hierfür zu geben, ist ihnen nicht möglich.

Nun gestattet die in dieser Arbeit angewandte modifizierte ÄNGSTRÖM-Methode, sowohl γ_{Th} durch experimentelle Bestimmung des Produktes $g c_p = K/D$ bei den jeweiligen p-T-Verhältnissen unter Zuhilfenahme der bekannten Größen $\beta(p, T)$ und $B_s(p, T)$ zu berechnen, als auch den von LEIBFRIED et al. (1954) in (5.29)

$$K \sim \Theta_D^3 \gamma_\Theta^{-2} A_0 \quad (5.17a)$$

($A_0 \sim g^{-\frac{1}{3}}$ Gitterkonstante) eingeführten Parameter γ_Θ , den die Autoren durch (5.11)

$$\gamma_\Theta = \frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln g} \quad (5.17b)$$

definieren. (5.17a) läßt sich leicht in eine zur γ_Θ -Bestimmung geeignete Form bringen:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial \ln g} = 3 \frac{\partial \ln \theta_0}{\partial \ln g} - 2 \frac{\partial \ln \gamma_0}{\partial \ln g} - \frac{1}{3} \frac{\partial \ln \xi}{\partial \ln g} \quad (5.18a)$$

woraus sofort wegen

$$\frac{\partial \ln \gamma_0}{\partial \ln g} \approx 0 \quad (5.18b)$$

$$\gamma_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{B_T}{K} \frac{\partial K}{\partial p} + \frac{1}{3} \right) \quad \text{folgt.} \quad (5.18c)$$

Es muß betont werden, daß dieser Ausdruck für γ_0 von vorneherein etwa um den Faktor 3 kleinere Werte liefert, als BARKER und CHEN's Formel (5.16b) für das γ_m . Da jedoch diese Autoren von der DEBYE-Näherung ausgehen, also $\gamma_m \approx \gamma_0$ gilt, sollte auch ihr $\bar{\epsilon}$ (p, T)-Modell auf eine Abhängigkeit (5.18c) führen. Dadurch ist anzunehmen, daß durch jenes grobe Modell die berechneten γ_m -Werte künstlich um den Faktor 3 angehoben werden.

5.5 Druck-Effekt auf die Wärmeleitung durch Temperatur-Strahlung

Ähnlich gezielte Messungen, die auf die Erfassung der Variation der mittleren freien Weglänge der Photonen im gesamten für die Wärmeleitung relevanten IR-Bereich bei veränderlichem Druck ausgehen, sowie sie etwa FUKAO et al. (1968) für variierende Temperaturen durchgeführt haben, liegen bis heute bei Olivin oder ähnlich strukturierten Silikaten nicht vor.

Was man aufgrund der experimentellen Untersuchungen von SHANKLAND (1970) jedoch weiß, ist, daß bei steigendem Druck das ${}^5T_{2g} - {}^5E_g$ Absorptionsband von Fe^{2+} im Olivin ($\lambda \approx 1.1\mu$), das den Lichtdurchlässigkeits-Bereich im IR ('IR-Fenster') z.T. versperrt, zu kleineren Wellenlängen hin verschoben wird. Dies wird auch von DRICKAMER et al. (1973) verdeutlicht. Die lineare relative Verschiebung der Wellenlänge

$$\frac{1}{\lambda_{Fe}} \cdot \frac{\Delta \lambda_{Fe}}{\Delta p} = -1.69 \cdot 10^{-3} \text{ kb}^{-1}, \quad (5.19)$$

die das 'Fenster' also öffnet, ist jedoch im Vergleich zu den Temperatur-Einflüssen gering.

DRICKAMER et al. (1973) berichten, daß die UV-Absorptionskante bei $\lambda \approx 0.3\mu$ mit steigendem Druck ebenfalls nach kleineren Wellenlängen hin ausweicht, was jedoch für die Wärmeleit-

fähigkeit der Temperaturstrahlung im NIR und IR aufgrund der Lage der Schwarzkörper-Strahlungs-Funktion J_λ nicht ins Gewicht fällt.

Der Einfluß des Drucks auf die Lage der Absorptionskante an der niederenergetischen Seite des 'IR-Fensters', die durch Photon-Phonon-Wechselwirkung zustande kommt, läßt sich grob abschätzen: Im DEBYE-Bild ist nach (5.9) die relative Wellenlängen-Änderung

$$\frac{1}{\lambda_{PH}} \cdot \frac{\Delta \lambda_{PH}}{\Delta p} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\Delta \gamma}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{\epsilon} \frac{\Delta \epsilon}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{B_T} \quad , \quad (5.20)$$

sodaß nach einer experimentellen γ -Bestimmung auch dieser Effekt bei der Berechnung der Photonen-Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt werden kann. Da γ in der Größenordnung von 1 erwartet werden darf, und $B_T \approx 10^3 \text{ kb}$, ist zu erwarten, daß das 'Fenster' also auf dieser Seite mit der ungefähren Rate

$$\frac{1}{\lambda_{PH}} \cdot \frac{\Delta \lambda_{PH}}{\Delta p} \approx -10^{-3} \text{ kb}^{-1} \quad (5.20a)$$

schließt.

6. FESTLEGUNG DER EXPERIMENTELLEN VORAUSSETZUNGEN, unter denen die theoretischen Aussagen angewendet werden können

Bei der Formulierung der Differentialgleichung der Wärmeleitung, die trotz der Gegenwart von Temperatur-Strahlung zur Gestalt (2.9) führt, und bei der Erweiterung der Strahlungstheorie (Anhang A1 und A2) sind mathematische Voraussetzungen an Größen wie Temperaturgradient ∇T , Temperatur T und Extinktionskoeffizient ϵ gemacht, deren physikalische Konsequenzen für die experimentellen Bedingungen in diesem Kapitel bestimmt werden.

6.1 Linearisierung des Wärmestroms der Photonen

Eine Wärmeleitfähigkeit $K = K_L + K_{RAD}$ von (2.7) und eine Temperaturleitfähigkeit D von (2.9a) sind nach Abschnitt 2.2 nur dann definiert und somit meßbar, wenn

$$\vec{J}_{RAD} \sim \nabla T \quad (6.1)$$

erfüllt ist, d.h. in der Beziehung (4.11) für den Spektralen Wärmestrom durch Strahlung ($\vec{J}_{RAD\lambda} \equiv \vec{F}_\lambda$) für alle Wellenlängen λ der $(\nabla T)^3$ -Term gegen den ∇T -Term vernachlässigt werden darf:

$$CUB_\lambda \ll LIN_\lambda \quad (6.2)$$

wobei unter Benutzung der in 4.3.1 ausgeführten Überlegungen für die Streuung LIN und CUB gegeben sind durch

$$LIN = -\frac{4}{3} \frac{h^2}{\epsilon} \left[J' + \frac{\epsilon'}{\epsilon(\epsilon - \sigma)} J \right] \nabla T \quad (6.3a)$$

$$CUB = (\nabla T)^3 \cdot \sum_{i=0}^3 F_i A_i \quad \text{siehe (A1.21 und 23.e)} \quad (6.3b)$$

(Index λ weggelassen, ' symbolisiert Ableitung nach T)

Mit den experimentellen Daten von FUKAO et al's (1968) optischen Untersuchungen an Olivin $Fe_{88}Fe_{12}$ lassen sich LIN und CUB in Abhängigkeit von der Temperatur T , dem Streukoeffizienten σ und dem Temperaturgradienten ∇T per Computer numerisch berechnen. Dabei können FUKAO's Messungen, da sie an monokristallinem, natürlichem Material ausgeführt wurden, als Messungen der Absorption α interpretiert werden, denen dann im Falle eines polykristallinen Materials die geometrische Streuung σ an den Kristallitgrenzen überlagert wird:

$$\epsilon = \alpha_{FUKAO} + \sigma_{VARIABLE} \quad (6.4)$$

Es zeigt sich nun, daß unabhängig von ∇T und T das Verhältnis CUB/LIN für anwachsende Streuung sehr rasch vernachlässigbare Werten zustrebt, - ein Ergebnis, das ja wegen der Abnahme der

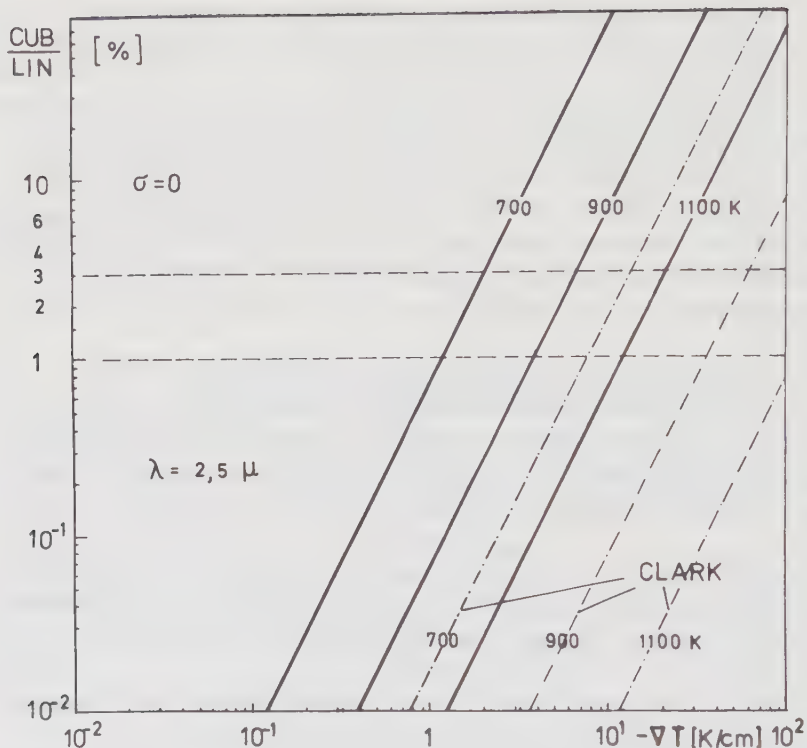


ABB. 6.1 Verhältnis des nach (6.3b) resultierenden kubischen (CUB) Terms des Wärmestroms durch Strahlung (j_{RAD}) zum linearen Term (LIN nach (6.3a)) in Abhängigkeit des existierenden Temperatur-Gradienten ∇T bei verschiedenen Umgebungs-Temperaturen im Falle verschwindender Streuung ($\sigma=0$) und bei $\lambda=2,5\mu$. Diese Ergebnisse der in Kap. 4 erweiterten Strahlungs-Theorie liefern weit enger gefasste Bedingungen an den maximal zulässigen ∇T -Wert, als CLARK's Abschätzungen wenn die Abweichung von der Linearität von j_{RAD} nicht 1 bzw. 3% übertreffen soll.

mittleren freien Weglänge der Energie-transportierenden Photonen physikalisch plausibel ist.

Deshalb bringt für den Fall vernachlässigbarer geometrischer Streuung ($\sigma=0$) das Kriterium (6.2) die härtesten Konsequenzen für T und ∇T . Für die aufgrund der spektralen Verteilung von Temperatur-Strahlung und Olivin-Absorption interessanteste Wellenlänge $\lambda=2,5\mu$ ist in Abb. 6. zu entnehmen, bis zu

welchen Temperatur-Gradienten ∇T bei verschiedenen Temperaturen T eine Linearisierung (6.1) noch unter 1 bzw. 3% zulässigem Fehler erlaubt ist.

Deutlich zeigt sich, daß mit steigender Umgebungstemperatur T der experimentelle Spielraum für den Wärmefluß und damit für ∇T wächst. (Zugleich kann der Abbildung der ca. um den Faktor 10 größere ∇T -Spielraum entnommen werden, den CLARK's cubisches Glied dem Experimentator durch das Linearisierungs-Kriterium zugesteht. Verläßt sich der Experimentator auf diese Grenzen, so mißt er mit Sicherheit keine definierte Leitfähigkeiten mehr!)

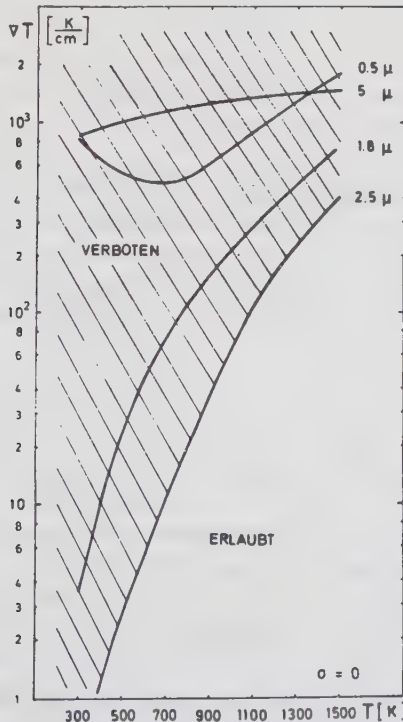


ABB. 6.2 Einschränkung des erlaubten Temperatur-Gradienten ∇T für den Fall verschwindender Streuung aufgrund alleine der Bedingungen (6.4a und b), die sich aus der Konvergenz-Forderung für (4.6) ergeben.

6.2 Kalkulierbarkeit des Temperatur-Strahlungs-Feldes

Zur Berechnung des Strahlungsfeldes der Intensität $I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega})$ in Abschnitt 4.2.2 werden Integrale I_m (4.6) approximiert, die nach Abschnitt A2.3 konvergieren, falls

$$1. \quad \nabla_r T < 0,1 \frac{\epsilon_\lambda^2(T)}{\epsilon'(T)} \quad (6.4a)$$

(' symbolisiert Ableitung nach T) als härteste der Voraussetzungen (A2.14) und

$$2. \text{ nach (A2.17)} \quad \nabla T < 5 \cdot 10^2 \epsilon_\lambda(T) \text{ deg} \quad (6.4b)$$

erfüllt sind.

Da aus Abb. 3.2 ein stetiges Anwachsen von ϵ_λ mit der Temperatur zu entnehmen ist ($\epsilon'_\lambda > 0$), bedeutet eine Ausweitung des ∇T -Bereiches in (6.4a) eine Vergrößerung des minimalen ϵ_λ (da $\epsilon'_\lambda \approx \text{const}$) und damit eine Einschränkung des T-Bereiches - und umgekehrt. In Abb. 6.2 sind für einige Wellenlängen die Zonen erlaubter und verbotener Bedingungen an das Experiment dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß $\lambda = 2,5 \mu$ die Einschränkung festlegt.

Dabei basieren diese Berechnungen auf dem Streukoeffizienten $\sigma = 0$, was die härtesten Einschränkungen bewirkt, denn sowohl in (6.4a) als auch in (6.4b) ist leicht zu verifizieren, daß sich mit zusätzlicher geometrischer Streuung $\sigma \neq 0$ durch das Anwachsen von ϵ_λ auch der erlaubte ∇T -Bereich vergrößert.

6.3 Konstanz der Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Temperaturvariationen

Die Theorien der Abschnitte 3.2 und 4.3 weisen für die Wärmeleitfähigkeit K sowohl durch Gitterprozesse (L) als auch durch Strahlung (RAD) eine starke Abhängigkeit von der Temperatur T aus.

Da um die Wärmeleitfähigkeit der Gesamtprobe in Abhängigkeit verschiedener Umgebungstemperaturen T_u nur dadurch bestimmt werden kann, indem dieser Umgebungstemperatur kleine Temperaturvariationen T_v überlagert, und Aussagen über die Größe K nur durch Registrierung verschiedener Temperaturen T_i an verschiedenen Meßstellen r_i gewonnen werden, muß eine effektive

Umgebungstemperatur T_u eff auf die sich dann die gemessene Größe K bezieht durch Mittelung definiert werden. Dazu muß garantiert sein, daß die Differenz der T_1 viel kleiner als T_u bleibt:

Der störende Einfluß dieser T -Abhängigkeit kann am besten demonstriert werden am Fall einer zeitlich konstanten Temperaturverteilung

$$T(r) = \frac{j_0 r_0}{K(r)} \ln \frac{r_a}{r} \quad (6.5)$$

die in einer zylindrischen Probe der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Anordnung erzeugt wird durch Eintritt eines konstanten Wärmestroms j_0 bei r_0 und durch Abkühlung bei r_a , sodaß $T(r_a) = T_u$.

An den Meßstellen R_1 und R_2 sind dann die Temperaturen

$$T_1 = \frac{j_0 r_0}{K_1} \ln \frac{r_a}{R_1} \quad (6.6a)$$

wobei

$$K_1 = K(T_1) \quad (6.6b)$$

Wird nun j_0 so klein gehalten, d.h. das Verhältnis

$$\frac{T_1 - T_2}{T_u} \ll 1 \quad (6.7)$$

so klein, daß

$$\left| \frac{DK}{K_1^2} \right| = \left| \frac{K_1 - K_2}{K_1^2} \right| \ll 1 \quad (6.7a)$$

oder

$$K_1 \approx K_2, \quad (6.7b)$$

dann läßt sich die Größe

$$K = K(T_{u \text{ eff}}) = \frac{j_0 r_0}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (6.8)$$

als die durch Messung bestimmte Wärmeleitfähigkeit K bei der effektiven Umgebungs-Temperatur

$$T_{u \text{ eff}} = T_u + \frac{1}{2} |T_2 - T_1| \quad (6.9)$$

definieren. Alle bei den Meßergebnissen in Kap. 10 schlicht als T bezeichnete Temperaturen meinen dort diese effektive Umgebungstemperatur $T_{u \text{ eff}}$.

Somit sind also für die verschiedenen Temperatur-Abhängigkeiten von K_L und K_{RAD} die Voraussetzungen zu bestimmen, unter denen bei Vorgabe von (6.7) die Relationen (6.7a) bzw (6.7b) erfüllt werden.

6.3.1 Wärmeleitfähigkeit des Gitters

Nach 3.2.1 ist für den Wärmewiderstand des Gitters (L), die Abhängigkeit

$$K_L^{-1} = A + BT \quad (6.10)$$

mit Konstanten A, B zu erwarten.

Für diese T -Abhängigkeit wird (6.7a)

$$\left| \frac{DK}{K_1} \right| = \left| \frac{T_1 - T_2}{\frac{A}{B} + T_2} \right| < \left| \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right|$$

oder, da wegen (6.7) $T_2 \approx T_u$ und $A, B > 0$

$$\left| \frac{DK}{K_1} \right| < \left| \frac{T_1 - T_2}{T_u} \right| \quad (6.11)$$

6.3.2 Wärmeleitfähigkeit durch Strahlung

Sie weist nach den Ergebnissen (4.20a,b) eine Temperatur-Abhängigkeit auf, die nach oben durch

$$K_{RAD} = A \cdot T^4 \quad A = \text{const.} \quad (6.12)$$

beschränkt ist. Das Verhältnis

$$\frac{DT}{T_u} = \frac{T_1 - T_2}{T_u} = \left[\left(\frac{K_2 + DK}{A} \right)^{1/4} - \left(\frac{K_1}{A} \right)^{1/4} \right] \cdot \frac{1}{T_u}$$

führt dann wegen

$$\frac{DK}{K_1} \approx \frac{DK}{K_2}$$

zu

$$\left| \frac{DK}{K_1} \right| < 4 \left| \frac{T_1 - T_2}{T_u} \right| \quad (6.13)$$

Somit sind nach (6.11) und (6.13) sowohl K_L als auch K_{RAD} als Funktionen der effektiven Umgebungstemperatur $T (\approx T_u \approx T_{u \text{ eff}})$ definiert bestimmbar, sofern

$$4 \left| \frac{T_1 - T_2}{T_u} \right| \ll 1 \quad (6.14)$$

Im Experiment wird diese Forderung bei maximal 2% Fehler durch

$$T_1 - T_2 < 5 \cdot 10^{-3} T_u \quad (6.15)$$

realisiert werden, indem die vorzugebende Wärmestromdichte j_0 entsprechend klein gehalten wird.

6.4 Voraussetzungen zur Linearisierbarkeit der Differential-Gleichung der Wärmeleitung

Die allgemeine Differential-Gleichung der Wärmeleitung (2.8a) ist nicht linear:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -K \Delta T - \frac{\partial K}{\partial T} (\nabla T)^2 \quad (6.16)$$

(c_p spezifische Wärme bei konstantem Druck,
 ρ Dichte, t Zeit).

Wie in Kap 2 vorausgesetzt und im Anhang A.3 detailliert abgeleitet, kann jedoch im Falle des Olivin, für den die Wärmeleitfähigkeit K nur in sehr einfacher Weise variiert (s. Kapitel 10), in (6.16) der quadratische Term vernachlässigt werden, sofern die Relation (A3.15)

$$\nabla T \ll \frac{43}{\text{cm}} K \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)^{-1} \quad (6.17)$$

erfüllt ist. Für den maximal zulässigen Temperatur-Gradienten ∇T ergeben sich die in Tab 6.1 eingetragenen Werte in Abhängigkeit von der Temperatur T , wenn 2°/oo Abweichung zwischen der Lösung $T(r)$ aus (6.16) und der angenäherten Lö-

T [K]	300	500	700	900	1100	1300	1500
∇T [deg/cm]	43	69	86	206	803	206	86

TAB. 6.1 Maximal zulässiger Temperatur-Gradient in Abhängigkeit von der Temperatur, wenn die DGL der Wärmeleitung bei einem Fehler von 2°/oo linearisiert werden soll.

sung $T_L(r)$ der linearen Gleichung

$$\rho c_p \frac{\partial T_L}{\partial t} = -K \Delta T_L \quad (6.18)$$

zugelassen werden.

Die angegebenen Werte stellen die unter den bisher vorgestellten Auflagen an ∇T die am wenigsten einengenden experimentellen Bedingungen dar.

7. MESSPRINZIP, VERHÄLTNISSE IN DER DRUCKKAMMER UND ENTWICKLUNG DES AUSWERTUNGS-KALKÜLS, unter den speziellen Bedingungen eines Hoch-Temperatur-Hoch-Druck-Experimentes

Nachdem in Kapitel 6 die Einschränkungen der Variationsbereiche sowohl der Umgebungstemperatur T_u als auch des Temperaturgradienten ∇T definiert sind und im Experiment als erfüllt vorausgesetzt werden können, ist es zulässig, zur Entwicklung des Auswertungs-Kalküls die Wärmeleitfähigkeit K und - wegen der zu K vergleichsweise schwachen Temperaturabhängigkeit - das Produkt $\varphi \rho$ von spezifischer Wärme und Dichte als Temperatur-unabhängig in (2.9)

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \Delta T = 0 \quad D = \frac{K}{\varphi \cdot \rho} \quad (7.1)$$

zu betrachten, um hieraus die damit von der Variablen T ebenfalls unabhängige Temperatur-Leitfähigkeit (Diffusivity) D zu bestimmen. Diese Bestimmungen werden bei verschiedenen vorgegebenen Umgebungstemperaturen T_u gemacht werden, und dadurch trotz der erfüllten Voraussetzungen

$$\delta K \approx 0, \quad \delta D \approx 0 \quad (\text{bei sehr geringer Variation } \delta T) \quad (7.2)$$

die beiden Temperatur-Abhängigkeiten

$$K = K(T_u), \quad D = D(T_u) \quad (7.3)$$

ermittelt werden.

7.1 Modifizierte Ångström-Methode

Zunächst soll an einem idealisiertem Fall das Prinzip dieser Methode dargestellt werden.

Dabei werden sich als Charakteristika der vorliegenden Modifikation der ursprünglich von ÅNGSTRÖM (1861) am eindimensionalen Stab praktizierten Methode erweisen:

1. Die Übertragung auf den 2-dimensionalen, zylindersymmetrischen Fall, so, wie diese von ANDERSSON und BÄCKSTRÖM (1972) als für Hoch-Druck-Experimente geeignet vorgeschlagen und praktiziert wurde.
2. Die Erweiterung des Kalküls obiger Autoren, in dem
 - a. die Effekte der an Material-Grenzen reflektierten Wellen,
 - b. ein ganzes System der verschiedenen Materiale (Medien) der Hochdruck-Hochtemperatur-Anordnung berücksichtigt

werden muß. Dies erweist sich als notwendig, da im Vergleich zu den von ANDERSSON untersuchten Polymeren die hier verwendeten Minerale eine weitaus geringere Dämpfung der Temperatur-Wellen besitzen.

(Dieser Punkt 2. ist Gegenstand erst der Abschnitte 7.2 und 7.3).

7.1.1 Ermittlung der Leitfähigkeiten aus erzeugten Temperatur-Wellen

Eine in Abb. 7.1 dargestellte zylindersymmetrische, isotrope, homogene Probe mit Radius R_a sei in axialer Richtung (z-Richtung) unendlich ausgedehnt. Eine in ihr eingepaßte zylinder-

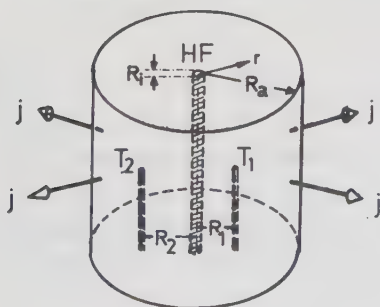


ABB. 7.1 Zur Realisierung der ANGSTRÖM-Methode.

Der im Heizen-Faden produzierte, zeitlich periodische Wärmestrom j läuft radial nach außen und macht sich in Temperatur-Wellen bemerkbar, die mit Thermo-Elementen (T_1, T_2) erfaßt werden.

förmige Wärmequelle HF ($r \ll R_1$) produziert einen zeitlich periodischen Wärmestrom

$$j(R_1, t) = j_o(t) = j_o(1 - e^{i\omega t}) \quad (7.4)$$

definierter Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ und definierter Amplitude j_o , was die Ausbreitung einer Temperatur-Welle

$$T(r, t) = T_{\sim}(r) e^{i\omega t} + T_M(r) \quad (7.5)$$

mit zeitlichem Mittelwert T_M zur Folge hat, die nur von der radialen Variablen r und der Zeit t abhängt.

Die so variierende Temperatur wird mittels zweier Thermo-Elemente an verschiedenen Abständen zur Achse (R_1, R_2) als Wellen $T_1 = T(R_1, t)$ bzw. $T_2 = T(R_2, t)$ registriert (schematisiert in Abb. 7.2). Aus der Differenz δT der zeitlichen Mittelwerte $T_M(R_1)$ und $T_M(R_2)$ kann dann die Wärme-Leitfähigkeit K errechnet

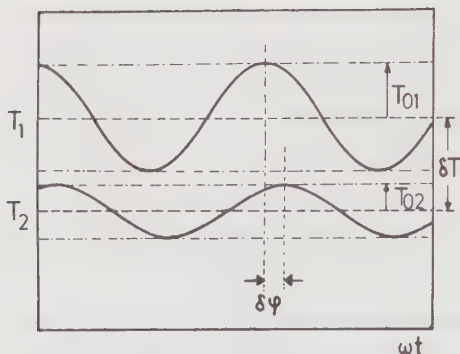


ABB. 7.2 Schematische Darstellung der aus den Temperatur-Wellen zu registrierenden Größen: Amplituden T_{01}, T_{02} ; Differenz der zeitlichen Mittelwerte δT und Phasendifferenz $\delta \varphi$ beider Wellen.

werden, aus dem Amplitudenverhältnis T_{01}/T_{02} oder der Phasenverschiebung $\delta \varphi$ schließlich die Temperatur-Leitfähigkeit D :

$$K \text{ aus } \delta T \quad (7.6a)$$

$$D \text{ aus } \delta \varphi \text{ oder } \frac{T_{01}}{T_{02}} \quad (7.6b)$$

Um die Berechnungen (7.6a und b) durchführen zu können, ist deshalb aus der Differentialgleichung DGL (7.1) zunächst die allgemeine Temperaturlösung (7.5) zu ermitteln, wobei $T_{\sim}(r)$ als komplexer Ausdruck sowohl die Amplitude als auch die Phase der Welle enthält.

7.1.2 Randbedingungen

Nachdem die Probe zunächst auf eine homogene Umgebungstemperatur T_u gebracht wurde, mögen folgende Randwert-bestimmende Schritte getan werden:

1. Der zeitlich periodische Wärmestrom (7.4) wird erzeugt, so daß

$$-K \frac{\partial T}{\partial r}(R_i, t) = j(t) \quad (7.8)$$

2. Durch eine in $r=R_a$ angebrachte Wärme-Senke sei garantiert, daß

$$T(R_a) = T_u = \text{const.} \quad (7.9a)$$

Wegen der Linearität der DGL (7.1) braucht der in $T_{\sim}$ enthaltene additive homogene Anteil T_u nicht weiter betrachtet werden, wenn die Randbedingung (7.9a) zu

$$T(R_a) = 0 \quad (7.9b)$$

abgeändert wird. Um K und D zu bestimmen, spielt T_u dann keine Rolle mehr.

7.1.3 Bestimmung der Wärme-Leitfähigkeit K

Für große Zeiten nach dem "Einschalten" des Wärmestroms befindet sich die Probe im eingeschwungenen Zustand, so daß für die Temperatur T der Separations-Ansatz (7.5) gemacht werden kann.

Dann läßt sich der zeitunabhängige Anteil $T_H(r)$ bei Beachtung der Randbedingungen als Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ in (7.5) aus der zeitunabhängigen DGL (7.1)

$$\Delta T_H = 0 \quad (7.10)$$

zu

$$T_H(r) = \frac{j_0 R_i}{K} \ln\left(\frac{R_a}{r}\right) \quad (7.10a)$$

bestimmen.

Aus der Registrierung der beiden Mittelwerte

$$T_{H1} = T_H(r=R_1) \quad (7.10c)$$

folgt damit nach CARSLAW und JAEGER (1959) bei bekannten j_0 und R_1

$$K = \frac{j_0 R_i}{T_{H1} - T_{H2}} \ln \frac{R_2}{R_1} \quad (7.11)$$

7.1.4 Radial auslaufende und reflektierte Temperatur-Wellen

Mit dem Separations-Ansatz (7.5), bei dem $T_H(r)$ wegen der Linearität der DGL (7.1) von nun an unterdrückt werden kann, ergibt sich die BESSELSche DGL Null-ter Ordnung

$$x^2 T'' + x T' - i x^2 T = 0 \quad (7.12)$$

(' $\hat{=}$ Ableitung nach $x = \sqrt{\frac{\omega}{D}} r$)

die nach JAHNKE-EMDE-LÖSCH (1960) als allgemeine komplexe Lösung

$$T_\sim(r) = \bar{A}_1 J_0(x e^{i \frac{3\pi}{4}}) + \bar{A}_3 H_0^{(1)}(x e^{i \frac{3\pi}{4}}) \quad (7.13)$$

besitzt, eine Linearkombination aus der Besselschen-Funktion 0-ter Ordnung und der 1-ten HANKELschen Funktion 0-ter Ordnung mit noch aus den Randbedingungen (7.8) und (7.96) zu be-

stimmenden komplexen Konstanten $\bar{A}_1, \bar{A}_3$.

Dabei stellt J_0 den radial nach außen laufenden Anteil, $H_0^{(1)}$ den an der Grenzfläche $r=R_a$ reflektierten, nach innen zurücklaufenden Anteil der T-Welle dar.

Bei den experimentell hier gegebenen, vergleichsweise großen Wärmeleitfähigkeiten der Olivine ist die Dämpfung der T-Welle gering, sodaß die reflektierte Welle im Gegensatz zu bisherigen Auswertungskalkülen etwa von ANDERSSON und BÄCKSTRÖM (1972) nicht mehr vernachlässigt werden darf. Nun ist es aber gerade die Berücksichtigung dieses Terms, die eine angenehme allgemeine, analytisch geschlossene Berechnung der Konstanten $\bar{A}_1$ und $\bar{A}_3$ durch Darstellung aus Nullstellen der Funktion J_0 vereitelt. Statt dessen müssen die 4 reellen Größen A_i in den Konstanten

$$\bar{A}_1 = A_1 + i A_2 \quad \bar{A}_3 = A_3 + i A_4 \quad (7.14)$$

aus einem sich durch die 2x2 reellen Randbedingungen (7.8) und (7.9) ergebenden Gleichungs-System

$$c_{ij} A_j = d_i \quad i, j = 1, \dots, 4 \quad (7.15)$$

bestimmt werden, wo die Koeffizienten c_{ij} und d_i komplizierte arithmetische Ausdrücke der Funktionen J_0 und $H_0^{(1)}$ an den Stellen 0 und $\sqrt{\frac{\omega}{D}} R_i$ sind. Da nun sowohl ω als auch R_i aus experimentellen Gründen sehr klein sind, und $H_0^{(1)}$ für $x \rightarrow 0$ divergiert, ist die aus unten beschriebenen Gründen notwendige numerische Lösung des Systems (7.15) mit einer Rechenanlage nicht unkritisch:

Bei der numerischen Berechnung von (7.15) können zwar die reellen KELVIN-Funktionen ber und bei in

$$J_0 = ber + i \cdot bei \quad (7.16a)$$

den Programm-Bibliotheken der meisten Rechenanlagen entnommen werden, die KELVIN-Funktionen her , hei (und deren Ableitungen) in

$$H_0^{(1)} = her + i \cdot hei \quad (7.16b)$$

jedoch müssen programmiert werden. Dabei ist auf die Konvergenz der Funktions-Werte auch für sehr kleine Argumente zu achten.

7.1.5 Bestimmung der Temperatur-Leitfähigkeit D

Wegen der Transzendenz der Lösungsfunktionen J_0 und $H_0^{(1)}$ kann die Gleichung (7.15) nicht nach der Temperatur-Leitfähigkeit D aufgelöst werden, diese somit also nicht analytisch geschlossen in Abhängigkeit etwa der Meßgrößen T_{01}/T_{02} oder $\delta\varphi$ von (7.6b) dargestellt werden.

D ist durch Anpassung zu bestimmen:

Da die Argumente x in der Temperaturlösung (7.13) von D abhängen, sind die die allgemeine Lösung bestimmenden Konstanten $\bar{A}_1, \bar{A}_3$ aus einem System (7.15) zu finden, das wegen der Abhängigkeiten

$$c_{ij} = f_{ij} (D, K) \quad (7.17a)$$

$$d_i = f_i (D, K) \quad (7.17b)$$

für ein ganzes quasi-kontinuierliches Spektrum von D-Werten zu lösen ist.

Aus der somit numerisch berechneten allgemeinen komplexen Temperatur-Lösung

$$T_{\sim}(-r; D) \quad (7.18)$$

wird in Abhängigkeit des Spektral-Parameters D das Verhältnis der Beträge an den zwei Meßstellen R_1 und R_2 und die Differenz der Phasenwinkel gebildet, sodaß für die kalkulierten Meßgrößen

$$AM : = \frac{|T_{\sim}(R_1; D)|}{|T_{\sim}(R_2; D)|} \quad (7.19a)$$

$$PH : = \arg T_{\sim}(R_2; D) - \arg T_{\sim}(R_1; D) \quad (7.19b)$$

resultiert. Die Anpassung an die experimentell gefundenen Meßgrößen

$$AM(D) \stackrel{!}{=} \frac{T_{01}}{T_{02}} \Rightarrow D_{AM} \quad (7.20a)$$

$$PH(D) \stackrel{!}{=} \delta\varphi \Rightarrow D_{PH} \quad (7.20b)$$

liefert zwei unabhängige Möglichkeiten, die Temperatur-Leitfähigkeit D zu bestimmen.

Beschreibt das dem Ausweitungs-Kalkül zugrunde gelegte Modell die physikalischen Verhältnisse zufriedenstellend, so muß

$$D_{AM} = D_{PH} \quad \text{werden.} \quad (7.20c)$$

Daß das hier verwendete, einfache Modell dies nicht leistet, zeigt in Abb. 7.3 die deutliche Differenz der beiden D-Werte,

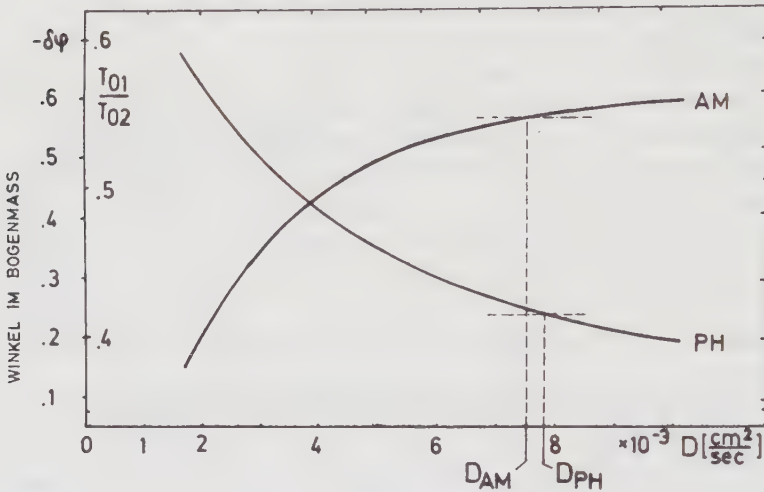


ABB 7.3 Die über die zwei unabhängigen Methoden der Bestimmung des Amplitudenverhältnisses ($AM, T_{01}/T_{02}$) und der Phasendifferenz ($PH, \delta\varphi$) berechneten Temperatur-Leitfähigkeiten D_{AM} bzw. D_{PH} differieren erheblich, wenn das Auswertungskalkül zu unrealistisch ist.

die durch Anpassung von unter Hoch-Druck-Hoch-Temperatur-Bedingungen gewonnenen experimentellen Meßgrößen ermittelt werden. (Dem relativen Fehler überlagert sich noch ein absoluter Fehler). Um den Anforderungen an die Meß-Genauigkeit gerecht zu werden ($<3\%$), so wie sie gerade im Hoch-Temperatur-Bereich zur Identifikation konkurrierender Wärmetransport-Mechanismen wünschenswert ist, ist es unerlässlich, die Einflüsse der speziellen Bedingungen des Experimentes auf das Auswertungs-Kalkül zu berücksichtigen.

7.2 Die realen Verhältnisse in der Kammer eines Hochdruck-Hochtemperatur-Experimentes

Das unter 7.1 verwendete, zur Erläuterung des Prinzips der Meßmethode geeignete, aber zur genauen Auswertung unbrauchbare Modell legt durch die Forderungen (7.9a. b) Randwerte fest, die sich im Experiment nicht verwirklichen lassen:

7.2.1 Wärmetransport in der Druck-Kammer (DRK)

Die in Abb. 7.4 gegebene Darstellung der DRK soll hier nur soweit interessieren, wie dies zur Beschreibung des Wärme-Transports nötig ist (detaillierte Beschreibung in Kap. 3). Die radiale Variation des Wärmestroms $j(r)$ im komplizierten Fall (Messung von Olivin) wird von folgenden Elementen bestimmt: Der dünne Heizfaden HF in der Zylinder-Achse ($r=0$) produziert bei $r=R_1$ den Signal-Wärmestrom $j_0(R_1, t)$, der radial nach außen durch die Probe (PR), durch die Druck-Übertragungsmittel (Pyr und NaCl) und durch die dicke Stahl-Kammer fließt, um von der als Wärme-Senke fungierenden Wasserkühlung (WK) absorbiert zu werden; dort darf die Randbedingung (7.9b) als erfüllt angesehen werden. (Der Durchfluß durch das dünne Ofenblech (Of) aus Nickel kann vernachlässigt werden).

Auch für die einfacheren Anordnungen der zur Vermessung von Olivin nötigen Vor-Experimente (Abschnitt 7.3), wo etwa die Druck-Überträger NaCl oder Pyrophyllit alleine oder kombiniert zur Untersuchung in die Stahl-Kammer eingesetzt werden, ist also die äußere Begrenzung der Probe keine Mantelfläche, auf der die Temperaturwelle verschwindet (7.9b), sondern reflektierende und transmittierende Grenzfläche zu den thermischen Eigenschaften (K, D) sich anschließender Materiale.

Diese Überlegungen entspringen den experimentellen Anforderungen einer Hochdruck-Anordnung. Der Hochtemperatur-Versuch stellt zusätzliche Anforderungen:

7.2.2 Einfluß der Umgebungs-Temperatur

Die Druck-Kammer (DRK) ist innen beheizt. Durch den dünnen Nickel-Ofen (Of) wird die Probe auf die entsprechende Umge-

7.2.2.1 Radialer Gradient der Umgebungs-Temperatur

zwischen Of und DRK ein. In Abb. 7.5a sind solche, an Pyrophyllit gemessenen, radiale T_u -Profile dargestellt für ver-

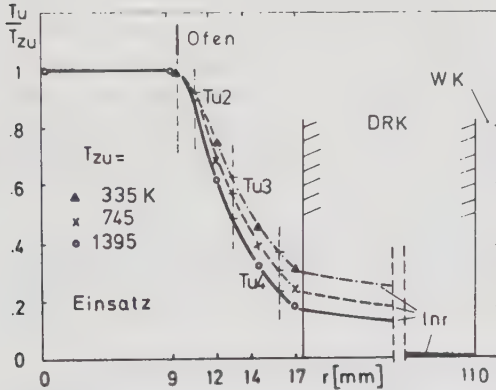


ABB. 7.3a

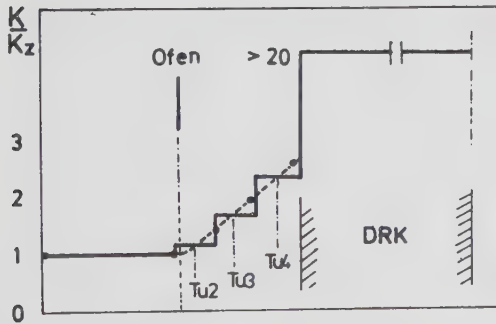


ABB. 7.3b

ABB. 7.3a Darstellung des radialen Temperatur-Gradienten zwischen Ofen (Of) und Druck-Kammer (DRK). Temperatur-Profil auf verschiedene Temperaturen im Probenzentrum (T_{zu}) normiert. WK Wasserkühlung.

ABB. 7.3b Modell einer diskreten Verteilung der normierten Wärmeleitfähigkeit von Probenzentrum (Z) bis zur WK für Pyrophyllit und den Stahl der DRK (5-Medien-Modell).

schieden eingestellte Werte von T_u im Probenzentrum ($=T_{zu}$). Es ist klar, daß für den Gesamt-Bereich zwischen Of und DRK keine einheitliche mittlere Umgebungs-Temperatur mehr zu de-

finieren ist, auf die sich im Sinne des Abschnitts 6.3 die thermischen Leitfähigkeiten gemäß deren Abhängigkeiten

$$K, D = K, D (T_u) \quad (7.21)$$

eindeutig beziehen. Stattdessen muß das Druck-Übertragungsmittel in diesem Bereich in mehrere Teil-Bereiche verschiedener Umgebungs-Temperatur T_u und demnach verschiedener thermischer Leitfähigkeiten K, D aufgeteilt und so als bezüglich dieser Eigenschaften unterschiedliche "Medien" in das Auswertungskalkül eingebaut werden.

Für die nach der in 7.3 beschriebenen Methode der sukzessiven K -Bestimmung gefundene Abhängigkeit $K = K(T_u)$ ist in Abb. 7.5b, ebenfalls für Pyrophyllit, eine solche Aufteilung in Medien unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten K dargestellt.

7.2.2.2 Axiabler Gradient der Umgebungs-Temperatur

Neben den obigen Betrachtungen über die experimentelle Realisierung von Randbedingungen an den Mantel-Flächen der wärmeleitenden Medien, ist es in erster Linie erforderlich, nachzuprüfen, ob unter den gegebenen Verhältnissen die in Abschnitt 7.1 zugrunde gelegte Annahme einer unendlichen axialen Ausdehnung von Probe und Umgebung zu rechtfertigen ist.

Nach Abschätzungen von FILIPPOV (1964) ist der Störeffekt des Wärmeflusses in axialer Richtung (durch die Stirnflächen der Probe) auf den radialen Wärmefluß in der Probenmitte dann vernachlässigbar (d.h. obige Annahme gerechtfertigt), wenn das Verhältniss

$$\frac{\text{Probenlänge}}{\text{Probenradius}} > 6 \quad \text{gilt.} \quad (7.22)$$

Wegen der Temperatur-Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeiten kann von einer so ausgedehnten Probe als einem einzigen Medium im Sinne von 7.2.2.1 nur dann gesprochen werden, wenn der Homogenitäts-Bereich der Umgebungs-Temperatur die Probe ganz umfaßt.

Den Temperaturprofilen der Abb. 8.2 ist zu entnehmen, daß diese Forderung auch für Probendurchmesser von ca. 20mm durch eine in Kap. 8 beschriebene spezielle Ofen-Anordnung erfüllt ist.

7.3 Auswertungskalkül, das die realen experimentellen Verhältnisse approximiert

In den folgenden Abschnitten wird mit dem Begriff "Medium" im Sinne der Ausführungen des Abschnitts 7.2.2.1 ein örtlicher Bereich homogener thermischer Leitfähigkeiten (K , D) bezeichnet.

Zunächst wird das allgemeine Auswertungskalkül zur Berechnung der thermischen Leitfähigkeiten der (Olivin-) Probe vorgestellt, noch unter der Voraussetzung, daß die thermischen Leitfähigkeiten aller die Probe einschließenden Medien schon bekannt seien.

Im Anschluß daran wird dargestellt, wie durch spezielle Anwendung dieses Kalküls die thermischen Leitfähigkeiten (sonit deren Temperatur-Abhängigkeit) jener Druck-Übertragungsmittel bestimmt werden.

7.3.1 Allgemeine K -, D -Bestimmung für die Probe

Das allgemeine Auswertungs-Kalkül legt das in Abb. 7.6 dargestellte System von N aneinander-grenzenden Medien zugrunde, wobei die Kenntnis der thermischen Leitfähigkeiten

$$K_k, D_k = K_k, D_k (T_u) \quad \text{aller Medien } (2 \leq k \leq N) \quad (7.22)$$

vorausgesetzt

sei. Für die Probe (Medium (1)) gelten die unter 7.1 gegebenen Erläuterungen und Voraussetzungen - mit Ausnahme der ursprünglichen Randbedingung (7.9b).

7.3.1.1 System der DGLn der Wärmeleitung

Aufgrund der Abhängigkeit der DGL der Wärmeleitung (7.1) von den Medien-spezifischen thermischen Leitfähigkeiten K_k und D_k sind die in den einzelnen Medien auftretenden Temperatur-Wellen nach (7.5)

$$T_k(r, t) = \tilde{T}_k(r) \cdot e^{i\omega t} + T_{Mk}(r) \quad r \in \text{Medium} \quad (7.25)$$

$(1 \leq k \leq N)$

als "eingeschwungene" Lösungen der DGLn

$$\frac{\partial T_k}{\partial t} - D_k \cdot \Delta T_k = 0 \quad r \in \text{Medium } (1 \leq k \leq N) \quad (7.26)$$

zu suchen, wobei die Funktionen $T_{\sim k}(r)$ und $T_{Hk}(r)$ zu bestimmen sind aus dem

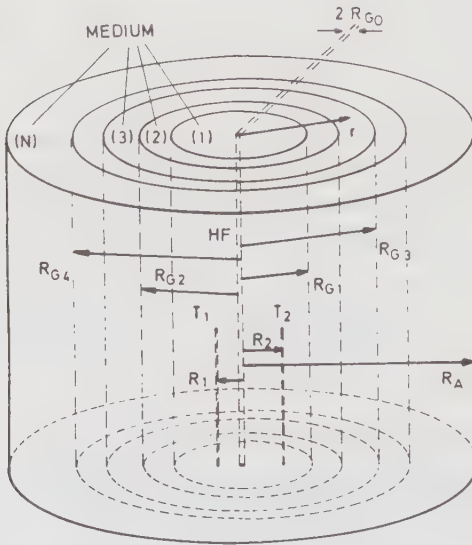


ABB 7.6 Schematische Darstellung der räumlichen Verhältnisse des hier beschriebenen Auswertungs-Kalküls. Die Probe (1) ist von mehreren Druck-Übertragenden Medien, die den Wärmeleitungs-Prozeß beeinflussen, coaxial umgeben.

7.3.1.2 System von Randbedingungen

$$-K_1 \nabla_r T_1 (R_{G0}) = j_0 (t) \quad (7.27a)$$

$$-K_{k-1} \nabla_r T_{k-1} (R_{Gk-1}) = -K_k \nabla_r T_k (R_{Gk-1}) \quad 2 \leq k \leq N \quad (7.27b)$$

$$T_{k-1} (R_{Gk-1}) = T_k (R_{Gk-1}) \quad 2 \leq k \leq N \quad (7.27c)$$

$$T_H (R_{GH}) = 0 \quad (7.27d)$$

Dabei drücken (7.27a,b) die Stetigkeit des Wärmestroms, (7.27c,d) diejenige der Temperatur an den Grenzflächen aus.

7.3.1.3 Wärmeleitfähigkeit K

Es läßt sich elementar zeigen, daß sich aufgrund der Beibehaltung der Randbedingung an der Grenzfläche zwischen Heizfaden HF und Probe (Medium (1)) für die Auswertung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem schematisierten Modell in 7.1 nichts ändert:

$$K = \frac{j_0 R_i}{T_{H1} - T_{H2}} \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \quad (7.28)$$

(Was sich ändert, ist der Absolutwert des Zeitmittels $T_M(r)$: Verschwindet am äußeren Rand der Probe die Temperatur nicht mehr für alle Zeiten t , so wie in 7.1 gefordert, sondern ist sie dort im Zeitmittel $T_M = T_0 > 0$, so erhöht sich das Zeitmittel über die gesamte Probe hinweg um diesen additiven Betrag T_0 , sodaß die Differenz $T_{M1} - T_{M2}$ durch das Anfügen von angrenzenden Medien unbeeinflusst bleibt).

7.3.1.4 Temperaturleitfähigkeit D

Aufgrund der Linearität der DGLn (7.26) kann wieder, wie in 7.1 im Folgenden der zeitlich konstante Anteil $T_M(r)$ unterdrückt werden.

Mit den Ansätzen (7.25) wird dann aus dem System (7.26) ein System BESSELScher DGLn

$$x_k^2 T_{\sim k}'' + x_k T_{\sim k}' - i x_k^2 T_{\sim k} = 0 \quad (7.29)$$

(' = Ableitung nach $x = \sqrt{\frac{\omega}{D_k}} \cdot r$) , $\begin{matrix} x \in \text{Medium} \\ (1 \leq k \leq N) \end{matrix}$

das zu dem System von allgemeinen Lösungen

$$T_{\sim k}(r) = \bar{A}_{k1} J_0(x_k e^{i\frac{3\pi}{4}}) + \bar{A}_{k3} H_0^{(n)}(x_k e^{i\frac{3\pi}{4}}) \quad (7.30)$$

führt. Die $4N$ reellen Konstanten A_k in

$$\bar{A}_{k1} = A_{k1} + i A_{k2} \quad \bar{A}_{k3} = A_{k3} + i A_{k4} \quad (7.30a)$$

werden durch Einsetzen der Linearkombinationen (7.30) in das System der $4N$ reellen Randbedingungen (7.27) bestimmt. Im Gegensatz zur K-Bestimmung in 7.3.1.3 müssen hier die Temperatur-Lösungen aller Medien gefunden werden, um aus dem sich ergebenden Gleichungssystem

$$C_{kij} A_{kj} = d_{ki} \quad \left(\begin{matrix} 1 \leq i, j \leq 4 \\ 1 \leq k \leq N \end{matrix} \right) \quad (7.30b)$$

die zur Berechnung der Temperaturlösung $T_{\sim 1}(r)$ in der Probe allein maßgeblichen Konstanten A_{k1-4} zu finden. Die Koeffizienten des Systems (7.30b) sind nun nicht mehr lediglich

von D_1 und K_1 abhängig, sondern von den thermischen Leitfähigkeiten aller Medien, sodaß über die Konstanten A_{k1-4} die Temperaturlösung in der Probe

$$T_{N1} = T_{N1}(r; D_1; K_1 \dots K_N, D_2 \dots D_N) \quad (7.31)$$

zur Abhängigkeit von den als bekannt vorausgesetzten K_k , D_k der umgebenden Medien, von dem zuvor zu bestimmenden K_1 der Probe und von dem gesuchten D_1 führt.

Sowohl das mit (7.31) berechenbare Amplitudenverhältnis AM als auch die Phasendifferenz PH der beiden in R_1 und R_2 registrierten T-Wellen werden wieder für ein quasi-kontinuierliches Spektrum von $D(=D_1)$ -Werten numerisch bestimmt und damit D durch Anpassung an die Meßwerte T_{01}/T_{02} bzw. $\delta\varphi$ bestimmt:

$$AM = \frac{|T_{N1}(R_1; D)|}{|T_{N1}(R_2; D)|} = \frac{T_{01}}{T_{02}} \Rightarrow D_{AM} \quad (7.32a)$$

$$PH = \arg T_{N1}(R_2; D) - \arg T_{N1}(R_1; D) \stackrel{!}{=} \delta\varphi \Rightarrow D_{PH} \quad (7.32b)$$

Die so unabhängig voneinander bestimmten Werte D_{AM} und D_{PH} fallen dann bei genügend großen N (Zahl der berücksichtigten Medien) beliebig genau zusammen (- bis auf systematische Meßfehler anderer Natur!)

7.3.2 Sukzessive Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit der Druck-Übertragungsmittel

Da zur allgemeinen K-Bestimmung der Probe in obigen Berechnungen die thermischen Leitfähigkeiten der Druck-Überträger als bekannt vorausgesetzt sind, müssen diese Größen zunächst bestimmt werden. Hierzu wird folgendermaßen verfahren:

7.3.2.1 Druck-Überträger NaCl

NaCl füllt den gesamten Innenraum der als Medium (N) fungierenden Druck-Kammer (DRK) aus. Für den Stahl der DRK werden die experimentellen Ergebnisse $D(T)$ von DINOVI (1968) und $K(r)$ von MOELLER (1969) für rostfreien Stahl 304 zugrundegelegt.

Anfangen von Raumtemperatur T_R wird nun in Schritten ΔT die Umgebungstemperatur T_u (definiert innerhalb des Homogenitäts-Bereiches des Ofens Of) erhöht und jeweils die Größen K , $D(T_u)$ bestimmt: Die Erhöhung von T_u erfordert wegen des

T_u -Gradienten zwischen Of und DRK (Abb. 7.5a) die Berücksichtigung immer neuer von sich durch T_u unterscheidenden Medien. In dem folgenden, in eckigen Klammern gegebenen Schema der Anordnung der Medien (M_k) als Modell des Auswertungskalküls bezeichnet M_1 die "Probe" NaCl, M_N die DRK und alle anderen M_k verschiedene Medien des Materials NaCl:

1. $N=2$ [$M_1(T_R)$, M_2] (7.33a)
2. 3 [$M_1(T_R+DT)$, $M_2(T_R)$, M_3] (7.33b)
3. 4 [$M_1(T_R+2DT)$, $M_2(T_R+DT)$, $M_3(T_R)$, M_4] (7.33c)
4. 5 [$M_1(T_R+3DT)$, $M_2(T_R+2DT)$, $M_3(T_R+DT)$, $M_4(T_R)$, M_5] (7.33d)

Wegen des immensen numerischen Rechenaufwandes ist für alle Auswertungen dieser Arbeit $N=5$ als obere Grenze gesetzt worden.

War im obigen Schrittschema (7.33) etwa $DT=50$ K, und soll T_u noch weiter als in Schritt 4. erhöht werden, so ist unter Berücksichtigung des für verschiedene Proben- T_u -Werte in Abb. 7.5a dargestellten, ausgemessenen, radialen T_u -Profils die Anordnung

$$N=5 \quad [M_1(T_{u1}), M_2(T_{u2}), M_3(T_{u3}), M_4(T_{u4}), M_5(T_{u5})] \quad (7.34)$$

mit geeigneten T_{uk} -Werten auf diesem Profil zu verwenden. Dabei sind die Daten K_2 , D_2 (T_{u2}) usw. jeweils aus den vorhergehend gefundenen Abhängigkeiten K_1 , D_1 (T_{u1}) zu interpolieren.

Unter der Voraussetzung, daß für die in der DRK herrschende radiale Druck-Verteilung

$$p(r) \approx \text{const.} \quad (7.35)$$

gilt, was in guter Näherung angenommen werden kann, so ist zur Bestimmung der zweifachen Abhängigkeiten K , $D(T, P)$ obige Prozedur (7.33 und 34) für jeden eingestellten Druck p durchzuführen.

7.3.2.2 Druck-Überträger Pyrophyllit

Die experimentelle Anordnung zur Bestimmung der Abhängigkeiten K , $D(p, T)$ für Pyrophyllit sind aus Abb. 7.4 zu entnehmen, wenn dort noch die Probe (Pr) selbst durch Pyrophyllit ersetzt wird.

Für die Modell-Anordnung der Medien M_k im Auswertungs-Kalkül bedeutet dies, daß M_1 die Pyrophyllit-"Probe", M_N die DRK, M_{N-1} NaCl und alle übrigen M_k verschiedene Medien des Materials Pyrophyllit bezeichnet.

Unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Daten D , $K(p,T)$ von NaCl ist die zu (7.33 und 34) analoge Prozedur durchzuführen.

7.3.3 Effizienz des Auswertungs-Kalküls

Wie stark sich nun die Auswertung des zunächst simplen Kalküls von Abschnitt 7.1 bis hin zum allgemeinen Kalkül von 7.3 für die Meßergebnisse bemerkbar macht, ist stellvertretend an einer Messung an Pyrophyllit in Abb. 7.6 dargestellt.

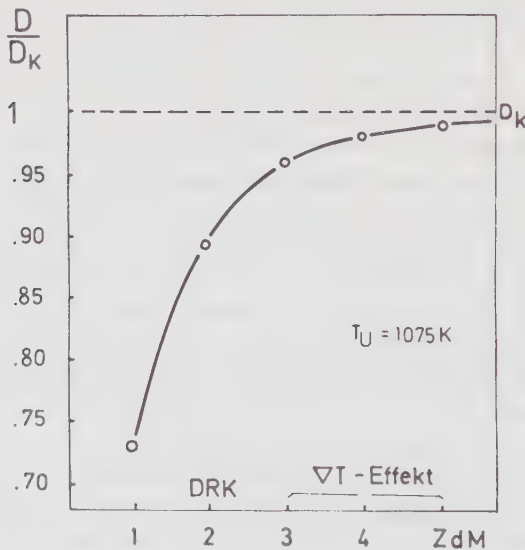


ABB. 7.7 Effekt der beim Auswertungs-Kalkül berücksichtigten Zahl der Medien (ZdM) auf die aus den Messungen bestimmte Temperatur-Leitfähigkeit D am Beispiel von Pyrophyllit. Bei $ZdM=1$ wird nur die Probe (PR) berücksichtigt, bei $ZdM=2$ zusätzlich die Druck-Kammer (DRK); bei $ZdM=3,4,5$ sind außerdem wegen des hohen Temperatur-Gradienten bzw. des Wärmeleitfähigkeits-Gradienten zwischen PR und DRK Medien mit diskreten, verschiedenen thermischen Eigenschaften eingeschaltet. Für $ZdM=5$ scheint D auf einen asymptotischen Wert D_K zu konvergieren, der als Norm dient. T_U Temperatur im Zentrum der Probe.

In Abhängigkeit der Zahl N der im Auswertungs-Modell verwendeten Medien ist die relative Abweichung des jeweils berechneten D -Wertes von einem Konvergenz-Wert D_K angegeben, der sich einzustellen scheint, wenn N beliebig groß gemacht wird. Bei $N=1$ ist zugrunde gelegt worden, daß am äußeren Mantel des Pyrophylliteinsatzes (= innere Wand der DRK) $T=0$ gehalten werden kann. Schaltet man die DRK als ein zweites Medium ein ($N=2$), an deren äußerem Mantel erst $T=0$ (effiziente Wasserkühlung WK) vorausgesetzt ist, so ergibt sich ein um 23% höher liegender D -Wert. Wegen der hohen Umgebungs-Temperatur T_u (im Probenzentrum) und damit wegen des großen T_u -Gradienten zwischen Ofen und DRK darf nicht der gesamte Pyrophyllit-Einsatz als ein einziges (homogenes) Medium betrachtet werden, sondern zwischen Ofen und DRK sind weitere Medien einzuführen. Die Änderungen des Ergebnisses durch diesen " T_u -Effekt" sind für $N=3, 4$ zunächst noch beträchtlich, werden jedoch für $N > 5$ unerheblich, sodaß in allen Auswertungen für die Olivin-Proben ein Modell $N=5$ als genügend angesehen wird, falls der Fehler durch die Auswertung der experimentell erfaßten Meßdaten nicht größer als 3% sein soll.

8. APPARATIVER AUFBAU UND AUSWERTUNG

Der Apparative Aufbau läßt sich grob in zwei Teile gliedern; in den weitgehend mechanischen Teil, der die Erzeugung der Druck- und Temperaturzustände gestattet, und in den elektronischen Teil, der zur Erzeugung und Registrierung verschiedener Signale dient.

8.1 Hochdruck-, Hochtemperatur-Teil

8.1.1 Druck-Kammer

Die in Abb. 8.1 nicht exakt Maßstabs-getreu dargestellte Anlage ist eine innenbeheizte Kolben-Zylinder-Apparatur. In ihr lassen sich Drucke bis zu 25 kbar erzeugen. Die von SCHULT (1971) konstruierte Druck-Kammer DRK basiert auf dem Prinzip der Vorspannung (s. Schult 1968).

Mit einem Innendurchmesser der DRK von 35 mm und einer Höhe von 180 mm ist der für die Experimente zur Verfügung stehende Probenraum vergleichsweise groß. Der Außendurchmesser der DRK beträgt 190 mm.

8.1.2 Stempel und hydraulische Presse

Der genau in die Matrizze eingepaßte geschliffene Stempel St besteht aus Hartmetall (Wolframcarbid mit 6% Co-Zusatz). Seine bei Druck-Erzeugung besonders beanspruchte obere Kante wird durch einen aufgeschumpften Unterstützungs-Ring UR aus gehärtetem RCG-Stahl unterstützt. Dies gilt auch für die ebenso konstruierten Platten P1-3, in die z.T. Kerben (gestrichelt) zur Einbettung elektrischer Zuführungen eingebracht sind. Der Unterstützungsring UR ist noch durch einen in sich zusammenschiebbaren Splitter-Schutz SS aus Aluminium abgeschirmt. Die durch die dicken Pfeile symbolisierten, von oben und unten auf die Apparatur einwirkenden Kräfte werden mit einer hydraulischen Presse (Sack & Kiesselbach, maximale Presskraft 630 Mp) erzeugt.

8.1.3 Meß-Einsatz

Unter dem Meß-Einsatz sollen alle jene Teile zusammengefaßt verstanden werden, die in Abb. 8.1 (einschließlich sämtlicher

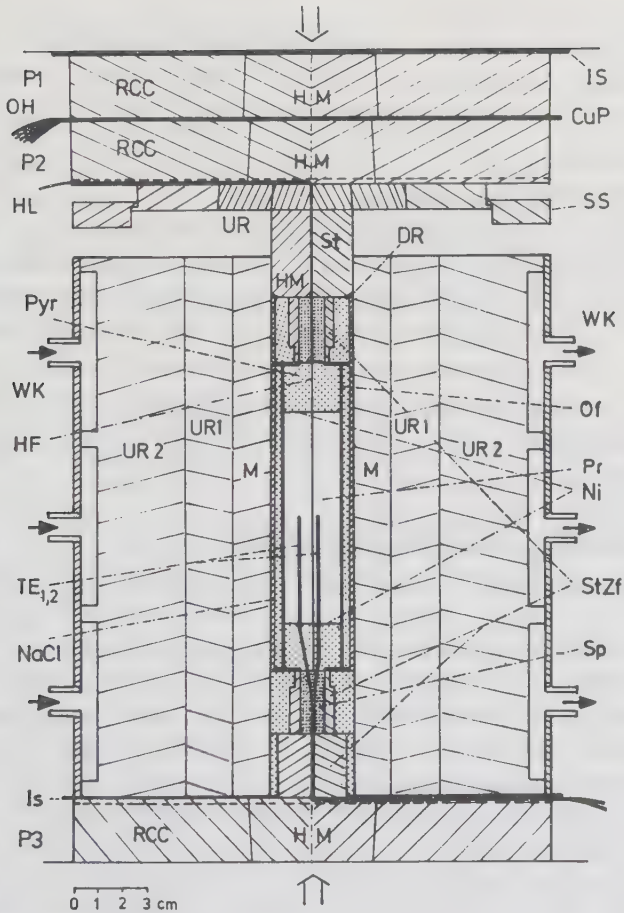


ABB. 8.1 Nicht ganz Maßstabs-getreue Darstellung der Druck-Kammer DRK und des Meß-Einsatzes. M Matrice (RCC, Röchling, ROCKWELL-Härte RH=62), vorgespannt durch Unterstützungs-Ringe UR1 und UR2 (50CrV4, Röchling, RH=50 bzw. 40), St Stempel (Hartmetall HM) mit Unterstützungs-Ring UR, Splitterschutz SS aus Al und Delta-Ring DR (RCC, gehärtet). P1-P3 Platten zur Zuführung der Thermo-Elemente $TE_{1,2}$, der Heizleitung HL für das Wärmesignal und der Ofen-Heizung HL über die Cu-Platte CuP. IS Isolier-Schichten. Der Ni-Ofen (Of, 0.15mm dick) wird versorgt durch die Strom-Zuführungen StZf aus gehärtetem RCC. Er erzeugt die Umgebungs-Temperatur T_u . Die Temperatur-Wellen werden erzeugt über den Heizfaden HF (Pt, $\phi=0.2mm$) Pr Probe (Olivin), eingebettet in Ni, Pyr Pyrophyllit, Sp Speckstein (beide gebrannt) Wk Wasserkühlung, OH Ofenheizungs-Elektro-nik (s. Abb. 8.6)

Zuführungen) den Innenraum der DRK füllen.

Maßstabgetreue Abmessungen einzelner Partien dieses Einsatzes sind der Abb. 8.2a zu entnehmen.

8.1.3.1 Einbettung der Probe

Die Probe Pr ist in nahezu entwässerten Pyrophyllit Pyr, und dieses in eine dünne (3mm) NaCl-Schicht eingebettet. Beide Materialien haben sich in der Hochdruck-Physik nach STRONG (1962) als Mittel für die Druck-Übertragung gut bewährt. Das bei ca. 870 K in Luft vorgebrannte Pyrophyllit (Stenan, Fa. Rosenthal) weist eine sehr kleine elektrische Leitfähigkeit auf, so daß alle darin eingebetteten elektrischen Elemente gegen die DRK gut isoliert sind.

8.1.3.2 Erzeugung der Temperatur-Wellen

Der die Temperatur-Wellen hervorrufende zeitlich periodische Wärmefluß $j_0(t)$ (Kap. 7) wird durch den mit Wechselstrom gespeisten Heizfaden HF von 0.2mm Durchmesser erzeugt. Der Heizfaden besteht aus dem Werkstoff KANTAL, das seinen spezifischen elektrischen Widerstand 0.425 Ωcm bei 300 K nach Steigerung der Temperatur auf 1500 K nur um 8% vergrößert. Daß die Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes gering bleibt, ist erforderlich, damit bei sehr hohen Temperaturen noch die zur Erzeugung der T-Wellen nötigen elektrischen Leistungen aufgebracht werden können. Der Strom wird über eine Heizleitung HL sehr viel kleineren Widerstandes (Durchmesser 0.6 mm) dem Heizfaden zugeführt und danach gegen Masse abgeführt.

8.1.3.3 Temperatur-Führung

Zur Temperatur-Führung dienen zwei Mantel-Termoelemente $TE_{1,2}$ aus Chromel-Alumel (MO1-1 CA/05, Heraeus), die kurzzeitig bis ca. 1500 K belastbar sind. Der Mantel hat einen Durchmesser von 0.5 mm und besteht aus Inconel. Das Chromel-Alumel-Paar liegt in MgO-Pulver eingebettet elektrisch isoliert gegen den Mantel.

Alle Einbauteile müssen genau passend zueinander gefertigt sein, da sonst beim Druckversuch die Thermoelemente oder

der dünne Heizdraht abscheren können.

8.1.3.4 Erzeugung der Umgebungs-Temperatur

Der Proben-Bereich wird durch den aus 0.15 mm dickem Nickel-Blech bestehendem Ofen Of auf die Umgebungs-Temperatur T_u aufgeheizt. Die Strom-Zuführung zum Nickel-Ofen erfolgt über eine Kupfer-Platte CuP, den Stempel St, die Strom-Zuführungen StZf und über die untere Druck-Platte P3 der Presse. Zur elektrischen Isolierung (s. Abb. 8.1) dient Papier (Is).

8.1.3.4.1 Axiale Verteilung der Umgebung-Temperatur

Aus Kapitel 7 folgt, daß die erzeugte Umgebungs-Temperatur T_u längs der gesamten Probe Pr möglichst homogen sein muß. Da traditionelle Ofen-Anordnungen bezogen auf deren Länge die Probe nur einem relativ kleinen Bereich homogen beheizen, ist bei vorliegender Apparatur eine zusätzliche Anordnung verwirklicht:

Die in Abb. 8.1 und größer in Abb. 8.2c dargestellten, bei A und B senkrecht zur Achse liegenden Nickelblech-Scheibchen bewirken zusammen mit den geeignet verengten Stromzuführungen StZf einen "Wärme-Verschluß" des Ofens in axialer Richtung:

Für verschiedene Werte der Umgebungs-Temperatur T_{zu} im Zentrum Z der Probe sind in Abb. 8.2a an Pyrophyllit gemessene, auf T_{zu} normierte T_u -Profile aufgetragen. Nahezu unabhängig von T_{zu} läßt sich durch die große Wärmeproduktion an den Ofenenden A und B ein Homogenitäts-Bereich von 7 cm Länge erreichen.

Da für die Faden-Heizung (Erzeugung der Temperatur-Wellen) kein solcher Wärme-Verschluß realisierbar ist, muß der Heizfaden HF von A' nach B' geführt werden, um in einem vergleichbar langen Bereich seine Wärme homogen abstrahlen zu können (Abb. 8.2b).

Insgesamt kann bei der Dimensionierung der Probe ein zur Verfügung stehender Homogenitäts-Bereich von 6.5 cm in Anspruch genommen werden, der sich auch bei Erhöhung des Druckes p -

ABB. 8.2a

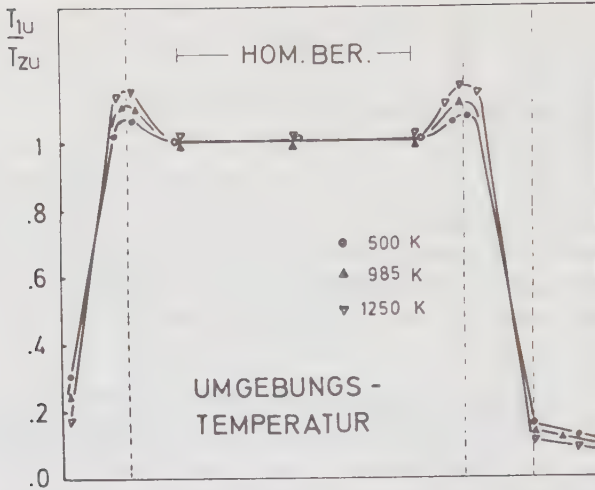


ABB. 8.2b

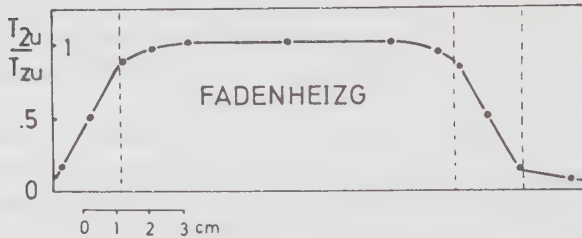
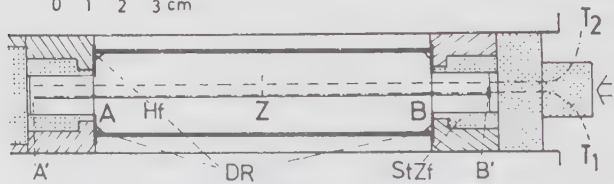


ABB. 8.2c



Experimentelle Bestimmung des Homogenitäts-Bereiches der durch die spezielle Anordnung des Ni-Ofens erzeugten Temperatur-Verteilung und der durch den Heizfaden HF erzeugten Signal-Temperatur.

ABB. 8.2a

Verteilung der auf verschiedene Umgebungstemperaturen T_{zu} im Proben-Zentrum (Z) normierten Umgebungstemperatur T_{1u} längs der Achse des Einsatzes in Abb. 8.2c.

ABB. 8.2b

Signal-Temperatur-Verteilung aufgrund des Heizfadens HF (von A' bis B')

ABB. 8.2c

Meß-Einsatz: T_1 , T_2 -Profile, längs derer obige Temperaturen bestimmt wurden.
DR Delta-Ringe, StZf Strom-Zuführung.

wie weitere hier nicht dargestellte Vorexperimente (p bis 20 kb) zeigen - nicht wesentlich verkleinert.

Für einen störungsfreien (Zylinder-symmetrischen) Betrieb der Ofen-Abdeckung als auch der Faden-Heizung muß eine präzise Passung der Teile des Einsatzes vorausgesetzt werden, um deren gegenseitige Verschiebungen in radialer Richtung während der Komprimierung auszuschließen (s. Abschnitt 8.1.3.3). Da die Pyrophyllit- und Speckstein-Teile nach dem Brennen, bei dem sie sich zusammenziehen, nicht mehr mechanisch bearbeitet werden können, sind genaues Erfassen des Brenn-Verhaltens und genaue Vor-Dimensionierung der Teile unerlässlich.

Zur zusätzlichen Betriebssicherheit der Heizungen werden zwischen die Ni-Bleche der Ofen-Abdeckung und das Ofen-Rohr Delta-Ringe (DR) aus RRC eingesetzt und der Heizfaden HF an den Grenzflächen der Einsatz-Teile durch Einfügen eines kleinen Nickel-Scheibchens unterbrochen und zugleich elektrisch verbunden.

8.1.3.4.2 Radiale T_u -Verteilung

Die für verschiedene Abstände r von der Symmetrie-Achse an einem Pyrophyllit-Einsatz gemessenen Temperaturen T_u sind normiert in Abb. 8.3 dargestellt. Die aufgetragenen Messungen beziehen sich auf einen Schnitt senkrecht zur Achse in Höhe des Zentrums Z (Abb. 8.2c); aber auch längs des ganzen axialen Homogenitäts-Bereichs ändert sich die dargestellte T_u -Variation nicht wesentlich: Von der Achse ($r=0$) bis zum Ofen-Blech Of fällt T_u nur um maximal 6% ab, sodaß der zu verwendenden Probe dieser gesamte Bereich zur Verfügung steht.

(Die Verhältnisse für $r > r(Ni\text{-Ofen})$ sind nur im Zusammenhang mit dem Auswertungs-Modell in Kap. 7 interessant und dort näher beschrieben).

Mit der beschriebenen Anordnung ist also eine Proben-Einbettung gegeben, die es erlaubt die Probe nahezu homogenen Drucken bis zu 25 kbar und homogenen Temperaturen bis zu 1500 K auszusetzen. Dabei ist die Anordnung so dimensioniert, daß das durch den Homogenitäts-Bereich dieser Zustandsgrößen bestimmte Probenvolumen bei Beachtung der FILIPPOV'schen Einschränkung (7.22) maximal wird.

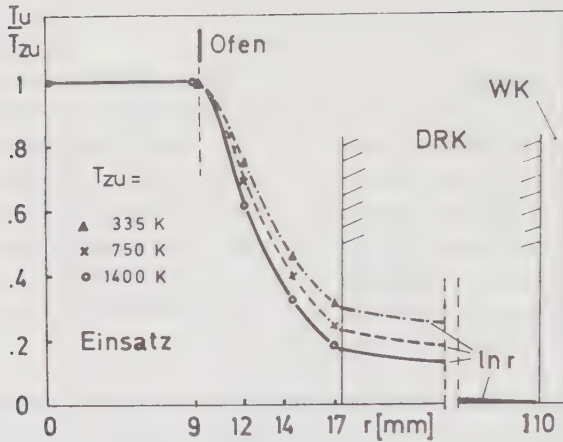


ABB. 8.3 Radiale Verteilung der auf den Wert T_{zu} im Zentrum Z der Probe normierten Umgebungstemperatur T_u , erzeugt durch den Ofen (Ni). Einsatz Pyrophyllit, DRK Druck-Kammer, WK Wasser-Kühlung.

8.2 Druck-Messung und Eichung

Der durch die Presskraft auf die Stempeloberfläche ausgeübte Nominel-Druck p_N kann bei Kenntnis der Stempel-Fläche an einem Manometer an der Presse direkt abgelesen werden. Aufgrund der Scherspannungen in den festen Druck-Übertragungsmitteln, der Reibung dieser Medien an der Innenwand der Druck-Kammer DRK und der Reibung Stempel-DRK ist der effektive, in der Probe herrschende Druck p kleiner als p_N .

Wie groß dieser Verlust im einzelnen ausfällt, muß durch Eichung getrennt bestimmt werden. Zwar gilt die allgemein in der Literatur übliche Abschätzung, daß für Kolben-Zylinder-Apparaturen

$$p \approx p_N - 10\% p_N \quad (8.1)$$

gilt, doch hängen die tatsächlich vorliegenden Verluste z.B. von den speziell verwendeten Schmiermitteln, den Druck-Überträgern usw. ab. So kann STAUDACHER (1972) an einer ähnlich gebauten Anlage durch Verwendung eines Hochtemperatur-Festkörper-Schmierstoffs (Klüber Lubrication) zwischen DRK und beweglichen Teilen den p -Verlust auf 2% reduzieren.

8.2.1 Eichkurve

Wismut (Bi), zeigt nach BUNNY (1962) und LANORI (1963) bei $p=25.4$ kb einen Phasen-Übergang Bi I-II, der sich deutlich durch die Änderung seines speziellen elektrischen Widerstandes beobachten läßt. Dabei ist die Schärfe des beobachteten Einsetzes des Übergangs stark abhängig von dem verwendeten Druck-Übertragungsmittel. Nach STRONG (1962) ist sie unter den brauchbaren festen Körpern für AgCl am höchsten. Denn AgCl überträgt den Druck, wie LEES (1962) durch getrennte Beobachtung der Kompressions- und Torsions-Effekte auf den elektrischen Widerstand von Manganin zeigt, näherungsweise hydrostatisch.

Der spezifische elektrische Widerstand von Manganin steigt linear mit dem Druck p , sofern dieser exakt hydrostatisch übertragen wird. LEES (1962) vergleicht die Widerstandsänderung $\Delta \varrho_{el}$ von Manganin in Äthanol und in AgCl in Abhängigkeit von p und kann eine deutliche Abweichung von einer linearen $\varrho_{el}(p)$ -Variation für AgCl finden, so wie dies aufgrund der größeren Ergebnisse von CAMARA und GIARDINI (1964) bisher üblichen p -Eichungen zugrundegelegt wurde.

Mit dem Wismut-Drucknormal

$$p(\text{Bi I} - \text{II}; \text{AgCl}) = 25.4 \text{ kb} \quad (8.2a)$$

und mit LEES' Daten zur Interpolation

$$\varrho_{el}(\text{Manganin}; \text{AgCl}) = \varrho_{el}(p) \quad (8.2b)$$

ist die Apparatur geeicht worden:

An den in der halben Probenlänge gelegenen Stellen Z_0 (in der Achse) und Z_R (Abb. 8.4a) sind in einen Zylinder von gebranntem Pyrophyllit, der von in einer 2.5 mm dicken NaCl-Schicht umgeben ist, zylinderförmige kleine Hohlräume ausgespart. Hierin werden die in Abb. 8.4b dargestellte AgCl-Meßzellen eingesetzt.

AgCl-Gelz wird geschmolzen und in Formen zu einem Topf (1), zwei Deckel (2,4) und einen Einsatz (3) gegossen, auf dessen Mantelfläche eine spiralen-förmige Rille gedreht wird. Bei einem Durchmesser von 5 mm, 20 Windungen und der axialen Durchbohrung auf 1 cm Länge können 32.4 cm Manganin-Draht (0.1 mm Durchmesser) aufgewickelt und vollkommen in AgCl eingeschlossen werden. In a und b werden die aus 0,5 mm dickem Mantel-Draht plattgedrückten Zuleitungen angebracht, deren

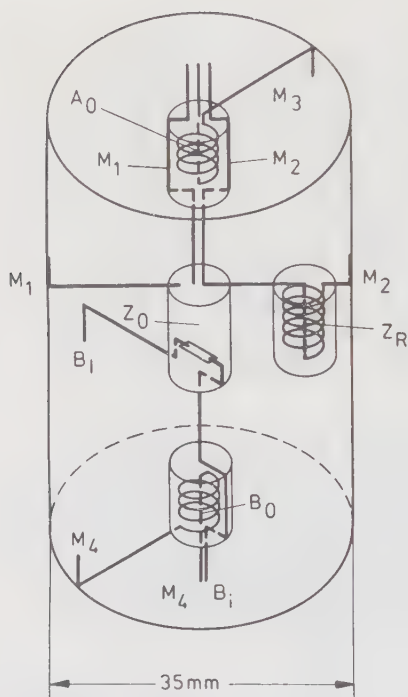


ABB. 8.4a

Anordnung der Manganin-Zellen zur Bestimmung der Druck-Verhältnisse in der DRK-Zelle. A_0 , B_0 , Z_0 Orte auf der Achse. Z_R im Abstand R . M_{1-4} Strom-Führungen der Zellen 1-4

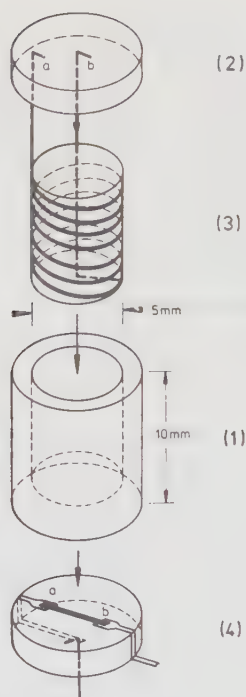


ABB. 8.4b

AgCl-Zelle in Explosions-Darstellung in Z_0
 — Manganin-Draht
 — Bi-Plättchen auf (4)

Widerstand gegen denjenigen des langen, dünnen Manganin-Drahtes vernachlässigbar bleibt.

Zwischen Topf (1) und zweiten Boden (4) läßt sich ein schmal ausgeschnittener Steg aus platt gedrücktem Bi legen und in a, b mit Zuleitungen verbinden. Da der Widerstand der Zuleitungen mit dem des Bi-Stegchens vergleichbar ist, macht sich der Phasenübergang Bi I-II am Gesamtwiderstand deutlich bemerkbar. Durch die Bi-Schleife wird ein konstanter Strom von 5 mA geschickt und der Spannungs-Abfall mit dem Y-Kanal eines X-Y-Schreibers gemessen, während der Öldruck in der hydraulischen Presse (als Maß für die Preßkraft und damit auch als Maß

für den Nominal-Druck) durch einen Druck-Aufnehmer (Dehnungsmaßstreifen-Vollbrücke, Philips Typ DG 17/K) mit dem X-Kanal des Schreibers gemessen wird.

Zur Absolut-Messung des Manganindraht-Widerstandes dient eine hochempfindliche Widerstands-Fein-Meßbrücke in Wheatstone-Schaltung (Ruhstat). Bei einem Fehler $< 0.5\%$ gestattet sie, Widerstände auf 0.005Ω genau zu bestimmen. Zusammen mit dem großen Widerstand des Manganin-Drahtes (18.6Ω) läßt sich damit - legt man LEES' Messungen als exakt zugrunde - eine Druck-Auflösung von 0.2 kbar erreichen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 8.5 dargestellt.

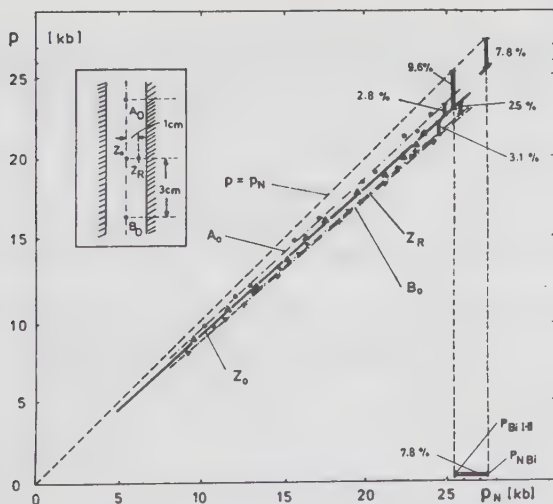


ABB. 8.5 Druck-Eichung in einem Einsatz aus bei 870K gebranntem Pyrophyllit, umgeben von einem 3mm-NaCl-Mantel bei $T \approx 300K$. Alle Messungen bei Druck-Erhöhung. Der Bildausschnitt zeigt die Lage der Meß-Orte (s. Abb. 8.4a)

Der zum Bi-I-II-Übergang im Proben-Zentrum führende Nominal-Druck p_{NEI} liegt mit 27.4 kb 7.8% über dem effektiven Druck $p = 25.4$ kbar. 9.6% Abweichung geht aus der die Manganin-Meßpunkte (Δ) interpolierende Geraden für eine AgCl-Zelle in Z_0 hervor - d.h. ein Ergebnis, das sich zwar um 23% von obigem im Absolutwert der Abweichung unterscheidet, aber durch seinen recht linearen Gang eine tatsächlich vorliegende Linearität $p \sim p_N$ anzeigt. Ebenso zufriedenstellend linear sind auch die über die Manganin-AgCl-Zellen an den Stellen A_0 , B_0 und Z_R gemessenen Druck-Kurven (Meß-Punkte $\circ$ bzw. $+$ bzw. ∇). Danach sind die Druck-Abweichungen zu $p(Z_0)$: $+2.8\%$ in A_0 , -3.1% in B_0 und -2.5% in Z_R .

Aufgrund der bei Abb. 8.5 gegebenen Beschreibungen der Druck-Eichung innerhalb bei 870 K gebrannten Pyrophyllits, das von einem 3mm-NaCl-Mantel umgeben ist, läßt sich der effektive Druck durch

$$p = (1 - 7.8 \%) p_N \quad (8.3)$$

mit dem Nominal-Druck p_N in Beziehung bringen. Bei Annahme linearer Druck-Gradienten ∇p lassen sich den Messungen ferner die Werte

$$\nabla p (\text{radial}) \approx 2.5 \cdot 10^{-2} p (Z_0)/\text{cm} \quad (8.4a)$$

$$\nabla p (\text{axial}) \approx 10^{-2} p (Z_0)/\text{cm} \quad (8.4b)$$

entnehmen, wobei Z_0 das in Abb. 8.5 dargestellte Proben-Zentrum ist.

Der Druck-Verlust von 7.8% mag erklärt werden einerseits aus dem Umstand, daß das gebrannte Pyrophyllit aufgrund seiner Härte einen erheblichen Betrag an mechanischer Energie in Form von Scher-Spannungen aufnimmt, andererseits durch die Reduzierung der Reibungskräfte Stempel/DRK und Einsatz/DRK durch Verwendung der hochbelastbaren Schmiermittel Molybdkombin 220 und Fluoropan 10A (Klüber Lubrication) und vor allem der 3 mm dicken NaCl-Außenschicht, die sich fast hydrostatisch verhält.

Bei den Eichexperimenten hat sich gezeigt, daß sich der effektive Druck p nach einmal fest eingestelltem Nominal-Druck p_N zeitlich exponentiell abfallend einem Endwert nähert, und daß diese Änderung nach ca 1 Stunde relativ gering wird. Deshalb wird jedes Druck-Experiment dieser Arbeit (auch diejenigen bei der Eichung) erst 1 Stunde nach p_N -Einstellung durchgeführt, um so dem Festkörper Zeit zu lassen, seine inneren Spannungen möglichst weitgehend abzubauen.

Durch diese Vorkehrung kann die Hysterese zwischen p -Einstellungen bei steigendem und solchen bei fallendem Druck $< 3\%$ gehalten werden, sodaß es genügt, die in Kap. 10 dargestellten Meßergebnisse auf steigende p -Werte zu beziehen. In manchen Fällen werden Kontrollmessungen bei fallendem Druck gemacht.

8.3 Energieversorgung der Ofen-Heizung

Die Ofen-Heizung OH in Abb. 8.1 wird mit niedergespanntem Wechselstrom gespeist. Dazu wird, wie in Abb. 8.6 dargestellt,

die einen Hochleistungskonstanter (Philips, Typ PE 1004) entnommene Spannung von 220 V $\pm$ 0.1% (bei bis zu 10 kVA) über einen Regel-Transformator- (Philips, Typ 401 B) je nach gewünschter Umgebungs-Temperatur T_u variiert und an einen Hochstrom-Transformator gelegt, auf dessen mit der Ofen-Heizung OH verbundenen Sekundär-Seite Effektiv-Ströme bis zu 1000 A bei 12 kVA zur Verfügung stehen. Als Zuleitung dient ein Kupfer-Geflecht (CuG).



ABB. 8.6 Elektronische Vorrichtung zur Energie-Versorgung der Ofen-Heizung (OH), die die Umgebungs-Temperatur T_u erzeugt. Cu-G Kupfer-Geflecht.

8.4 Energieversorgung der Faden-Heizung

Zur Erzeugung der vom Heiz-Faden HF radial nach außen auslaufenden Temperatur-Wellen (7.5)

$$T(r,t) = T_{\sim}(r) e^{i\omega t} \quad (8.5)$$

muß im HF eine sinusförmige Wärmestrom-Variation

$$j(t) = j_0 (1 - e^{i\omega t}) \quad (8.6)$$

produziert werden. (8.6) ist realisierbar durch die Einspeisung eines Wechselstromes

$$I(t) = I_0 \sin \frac{1}{2}\omega t \quad (8.7a)$$

wie dies ANDERSSON und BÄCKSTRÖM (1972) bei Raumtemperatur in elektrisch nicht leitenden Polymer-Proben praktizieren. Es zeigt sich jedoch gerade in Falle der halbleitenden Minerale wie Olivin, daß bei hohen Temperaturen das elektromagnetische Feld eines Wechselstroms der Form (8.7a) auf die sehr empfindliche Registrierung der Temperatur-Wellen (8.5) störend rückwirkt: Da die Frequenz von $I(t)$ das Zweifache derjenigen von $T(t)$ ist, wird je nach Durchfluß-Richtung des Wechselstroms durch den Heizfaden ein T-Wellen-Berg bei der Messung erhöht, der nächste erniedrigt. (Dieser Störeinfluß nimmt mit ω stark zu).

Diese Störung kann durch Ausnützung der Trägheit des Meßsystems dadurch unterdrückt werden, daß der Wechselstrom nicht während der für die T-Wellen charakteristischen langen Zeiten eine einheitliche Richtung behält, sondern seine Richtung mit weit höherer Frequenz $\omega_A \gg \omega$ (8.8)

ändert. Dem Blockbild der Abb. 8.7 ist die Realisierung dieser Methode zu entnehmen.

Mit einem Niedrigstfrequenz-Generator hoher Stabilität und geringer Verzerrung (Wavetek, 133) wird mit der Frequenz ω ein VCA-Generator entsprechender Güte (Wavetek 136) zur Modulation der Amplitude (VCA) dessen Ausgangsspannung U_1 angesteuert. Wenn die Grundfrequenz dieses Generators ω_1 ist, stellt

$$U_1(t) = U_0 \sin \omega_0 t \sin \omega_1 t \quad (8.9)$$

das Signal dar, mit dem über einen Vorverstärker eine Hi-fi-Leistungsstufe (quasi-komplementär, AB-Betrieb) bis zu maximal 100 VA betrieben werden kann.

Am Widerstand R_H des Heizfadens wird dann die Leistung $P=U^2/R_H$ dissipiert:

$$P(t) = U_0^2/R \cdot \sin^2 \omega_0 t \cdot \sin^2 \omega_1 t \quad (8.10)$$

$$P(t) = U_0^2/R \cdot \frac{1}{4} (1 - \cos 2\omega_0 t)(1 - \cos 2\omega_1 t) .$$

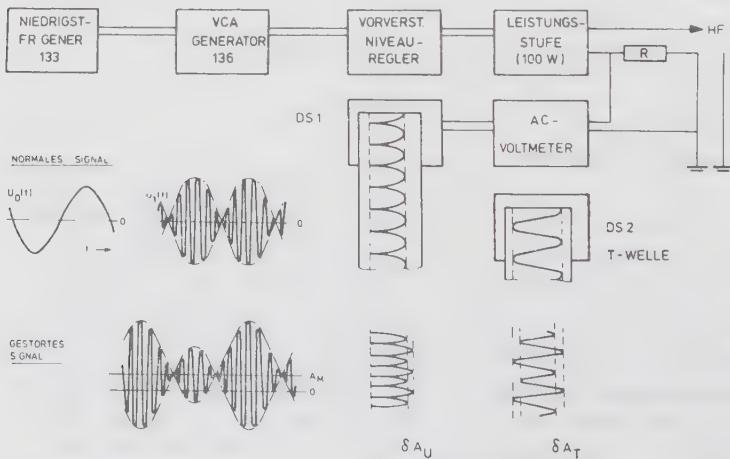


ABB. 8.7 Elektronische Anordnung zur Erzeugung der Temperatur-Wellen. $U_1(t)$ durch $U_0(t)$ Amplituden-modulierte Spannung am Heizfaden HF. $\delta A_U, \delta A_T$ Amplituden-Schwankungen der Spannung und der Temperatur-Wellen. DS Schreiber.

Wegen (8.8), der sehr starken Dämpfung höher-frequenter Temperatur-Wellen und der Trägheit des Regist das $\cos(2\omega_0 t)$ - Glied in (8.10) keine Rolle, sodaß bei entsprechender Wahl der Konstanten j_0 für den vom Heizfaden ausgesendeten Wärmestrom folgt:

$$j(t) = j_0 \cdot (1 - \cos \omega t), \quad \omega = 2\omega_0, \quad (8.11)$$

was als Realteil dem gewünschten Ausdruck (8.6) entspricht. Da die Form der resultierenden T-Welle sehr empfindlich auf kleine Unsymmetrien im Einspeisungsteil reagiert - wie etwa eine Abweichung vom Null-Pegel ($A_M \neq 0$) oder eine Amplitudendifferenz beider Halbwellen ($A_2 - A_1 \neq 0$) - wird das an einem Ohmschen Widerstand R abgegriffene Heiz-Signal, nach Gleichrichtung mittels eines Wechselspannungs-Meters, als Effektivwert-Signal, auf einem Durchlauf-Schreiber DS1 ständig beobachtet. Zusätzlich dient die auf einem Durchlaufschreiber DS2 registrierte T-Welle als empfindlichste Anzeige einer eventuell vorliegenden Abdrift vom Normal-Betrieb. Durch Kontrolle der beiden Amplituden-Abweichungen δA_u und δA_T können mittels eines an den Vorverstärker gekoppelten hochauflösenden Niveau-Reglers und mittels des im VCA-Generator vorhandenen Übersteuerungs-Reglers symmetrische Signale zufriedenstellender Konstanz erzeugt werden ($\delta A_T/A_T < 1\%$ Dauerbetrieb).

8.5 Temperatur-Messung

8.5.1 T-Messung

Die zur T-Messung verwendeten Mantel-Thermoelemente sind im Abschnitt 8.1.3.4 als Fühl-Systeme beschrieben. Ihre Thermokraft beträgt $41 \mu V/K$. Da die Spannungen von Temperatur-Wellen der Amplituden 0.5 K bei der Umgebungstemperatur $T_u = 300 K$ oder 3 K bei $T_u = 1500 K$ bis zum Vollanschlag der Registriergeräte zu verstärken sind, werden die zu T_u gehörigen Termospennungen durch einen Nullpunkt-Deprimator unterdrückt (Abb. 8.8). T_u selbst muß zuvor mit einem Termospennungsmeßgerät (Knick, mV 38) bestimmt werden. Danach entlastet der offene Schalter S1 die Spannungsquelle wieder völlig von diesem Meßgerät, dessen Eingangswiderstand vergleichbar zu demjenigen des Amplitudenregistrierungs-Systems ist.

Durch den FET-Chopper-Verstärker (Knick, AF 751) wird das Sig-

nal so weit verstärkt, daß der Eingangswiderstand R_E des 2-Kanal-Durchlauf-Schreibers durch die Wahl dessen Meßbereichs viel größer als R wird. Dadurch ist gewährleistet, daß das Signal möglichst ohne Verzerrung verstärkt wird. R ist dabei der Präzisions-Widerstand, an den die (registrierte) Spannung des als Strom-Meßverstärker operierenden AF 751 abfällt. Durch R wird auch der vom Meß-Verstärker erzielte Verstärkungs-Faktor VF festgelegt. Für $R=1\text{ k}\Omega$ wird $VF=10^3$ und eine Temperatur-Welle der Amplitude 0.25 K ($\hat{=} V_{SS} \approx 20\text{ }\mu\text{V}$) voll in den Meßbereich 20 mV des Durchlauf-Schreibers verstärkt. Dort ist $R_E=100\text{ k}$ und damit die Signal-Verfälschung vernachlässigbar.

Entscheidend für die T-Messung über die vergleichsweise langen Zeiten mehrerer Temperatur-Wellen-Perioden hinweg, ist die Erfüllung einiger unerläßlicher Forderungen:

1. Da die Amplituden-Verhältnisse der T-Wellen genau in ihren sehr oft nur kleinen Variationen verfolgt werden müssen, darf das DC-Rauschen nicht bemerkbar werden. Der AF 751 hält diese Störung kleiner als $0.1\text{ }\mu\text{V}$, was einer Temperatur-Auflösung von $2.5 \cdot 10^{-5}\text{ K}$ entspricht.
2. Weder Verstärkungs-Faktor noch Null-Punkt dürfen merklich driften. Auch hier eignet sich das AF 751 mit respektiven Daten von $<0.1\%$ und $<1\text{ }\mu\text{V}$ ohne Zeitbegrenzung.
3. Der Eingangswiderstand muß so hoch sein, daß die Thermokraft des Meß-Fühlers nicht geschwächt wird. (AF 751 : $> 10\text{ M}\Omega$)

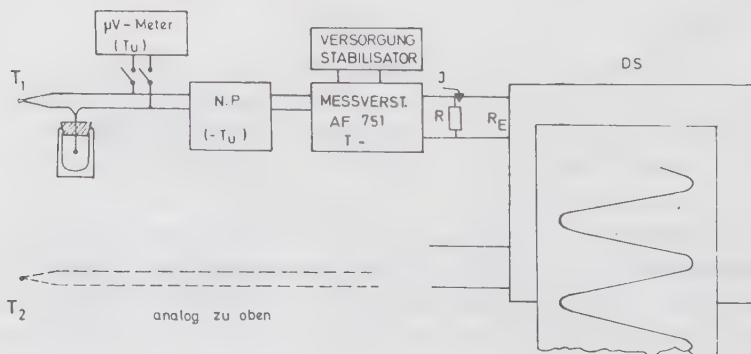


ABB. 8.8 Elektronische Anordnung zur Registrierung der Umgebungstemperaturen T_u und der Temperatur-Wellen T_ω (Genaue Beschreibung s.o.). DS Durchlauf-Schreiber.

8.5.2 Trägheit der Thermo-Elemente

Aufgrund der endlichen Wärme-Kapazität des Thermoelementes bedarf es einer gewissen Zeit, bis eine an der Mantelaußenfläche des Elementes herrschende Temperatur T durch den Inconel-Mantel, die MgO-Isolierung und durch die Perle an die Chromel-Alumel-Grenzfläche vordringen kann. Ein Maß für diese Zeitspanne ist eine auch für nicht-Mantel-Thermoelemente definierte Zeitkonstante τ , die durch

$$T_E = T \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (8.12)$$

die Verzögerung der vom Thermoelement angezeigten Temperatur T_E ausdrückt.

Diese allgemein bekannte Gleichung (8.12) gilt jedoch nur für den Fall, daß T zeitlich konstant bleibt. Variiert die Temperatur jedoch mit der Zeit, wie dies die ÅNGSTRÖM-Methode zugrunde legt, so muß zur Abschätzung des Trägheits-Einflusses auf das Meßergebnis auf die Differentialgleichung (DGL) zurückgegriffen werden, die unter Heranziehung der hier nicht mehr zutreffenden Randbedingung $T = \text{const}$ zu (8.12) führte:

Auch für zeitlich variable Temperaturen T und T_E ist die Änderung von T_E in der Zeitspanne dt proportional zur Differenz $(T - T_E)$ und zu dt selbst:

$$dT_E = \frac{1}{\tau} (T - T_E) dt \quad (8.13)$$

wobei τ^{-1} die die Trägheit charakterisierende Zeitkonstante ist. Damit ist die Registrier-Temperatur $T_E(t)$ als Lösung der DGL

$$\frac{\partial}{\partial t} T_E + \frac{1}{\tau} T_E = \frac{1}{\tau} T(t) \quad (8.14)$$

zu suchen.

Da es interessiert, in wiefern die endliche Ansprechdauer der Thermoelemente, die sich in obiger DGL ausdrückt, die Meßergebnisse bei Anwendung der ÅNGSTRÖM-Methode beeinflußt, sind die durch die Temperatur-Fühler registrierten Meßgrößen Amplituden-Verhältnis und Phasen-Differenz zweier an den Orten R_1 und R_2 tatsächlich vorhandenen T -Wellen

$$T_1 := T(R_1) = T_{01} e^{i\omega t} \quad (8.15a)$$

$$T_2 := T(R_2) = T_{02} e^{i\omega t} e^{i\delta} \quad (8.15b)$$

zu berechnen (δ ist die reale Phasendifferenz, T_{01} und T_{02} sind reelle Größen).

Dies ist im Anhang (Kap. A4) ausgeführt.

Es kann ganz allgemein gezeigt werden, daß

1. das Verhältnis der T_E -Amplituden identisch ist mit demjenigen der tatsächlich vorhandenen Temperaturen T:

$$\frac{|T_{E01}|}{|T_{E02}|} = \frac{T_{01}}{T_{02}}, \quad \text{jedoch} \quad (8.16)$$

2. die registrierte Phasendifferenz nicht der realen entspricht:

$$\arg T_{E1} - \arg T_{E2} = \arctan(-\omega\tau) - \arctan \frac{\sin\delta - \omega\tau \cos\delta}{\cos\delta + \omega\tau \sin\delta} \quad (8.17)$$

Dieses letztere Ergebnis muß bei vorgegebener Zeitkonstante mit einer einschränkenden Bedingung an die Wellen-Frequenz verbunden werden, sofern auf diesen zweiten Teil der ÅNGSTRÖM-Methode Wert gelegt wird.

8.5.3 Einschränkung der Temperaturwellen-Frequenz

Neben der klar ersichtlichen Tatsache, daß Temperatur-Wellen höherer Frequenzen ($\omega \geq 1$ Hz) in Mineralen für vorliegende Untersuchungszwecke zu stark absorbiert werden, und deshalb ω möglichst klein zu wählen ist, kann wegen (8.17) die registrierte Phasendifferenz zweier T-Wellen nur dann als Meßgröße Verwendung finden, falls

$$\omega\tau \ll 1 \quad (8.18)$$

Da für die den hier verwendeten ähnlichen Mantel-Thermoelement "Thermocoax" (Philips) Ansprechzeiten $\tau < 0.1$ sec angegeben sind, ergibt bei der Näherung $\omega\tau < 10^{-2}$ für die maximal zulässige Frequenz des den Faden heizenden Stromes I

$$\nu (\text{Heiz-Strom}) < 10^{-2} \text{ Hz} \quad (8.19)$$

Damit ist die Periode der T-Wellen mindestens 50 sec. Da zur Bestimmung der Meßgrößen mindestens 6-10 Perioden erfaßt werden müssen, sind hiermit an die Zeitkonstanz der Signalsymmetrie und auch der Umgebungstemperatur große Anforderungen gesetzt. Diese Anforderungen können durch die in den oben beschriebenen Einrichtungen für die verwendete Frequenz $\nu = 10^{-2}$ Hz zufriedenstellend erfüllt werden.

8.5.4 Druck-Einfluß auf die Temperatur-Messung

Wenn ein Metall sehr hohen Drucken ausgesetzt wird, ändern sich seine physikalischen Eigenschaften. So auch die elektromotorische Kraft EMK an der Grenzfläche zu einem anderen Metall.

Über den quantitativen Einfluß des Druckes auf die EMK gibt es bis heute nur wenige, sich z.T. widersprechende Untersuchungen. Nach BUNDY (1961) weisen Chromel-Alumel-Paare einen Anzeigefehler von $\approx 1\%$ bei 50 kb und 1600 K auf, während HANNEMANN et al. (1965) durch Vergleich des theoretischen α - γ -Eisen-Übergangs mit den Meßwerten verschiedener Autoren zu leicht größeren Abweichungen von bis zu 2% schon bei 1100 K und 20-50 kb kommt. Nach neueren Messungen von GETTING et al. (1970) schließlich, sind die hier ausschließlich verwendeten Chromel-Alumel-Elemente im Temperaturbereich $T < 1000$ K praktisch unempfindlich gegen Druck-Erhöhung, jedenfalls bei Drucken wie sie mit der hier benutzten Kolben-Zylinder-Apparatur erreicht werden.

Aufgrund der Tatsache, daß die EMK-Variation in Abhängigkeit der Zustandsgrößen p und T nicht widerspruchsfrei quantitativ verfügbar ist, die bisherigen Ergebnisse jedoch auf eine maximale Fehl-Anzeige von nur wenigen Prozent hindeuten und aufgrund des Umstandes, daß bei der ÄNGSTRÖM-Methode keine Absolut-Werte der Temperatur, sondern nur die Verhältnisse und Differenzen kleiner Variationen (T -Wellen) betrachtet werden, wird hier auf eine p -Korrektur verzichtet.

Für die Gesamt-Fehler bei den Bestimmungen der Umgebungstemperatur T_u , der Differenz des T -Wellen-Zeitmittels T_M und des Amplitudenverhältnisses AM können die maximalen Werte angenommen werden:

$$\frac{\delta T_u}{T_u} < 2\% \quad \frac{\delta T_M}{T_M} < 0.2\% \quad \frac{\delta AM}{AM} < 0.1\% \quad (8.20)$$

Diese Fehler-Abschätzungen beziehen sich lediglich auf die Grenzwerte der Thermo-Elemente und werden durch die Auswertung der aufgezeichneten Meßkurven noch erhöht:

8.6 Registrierung und Graphische Auswertung

Aufgrund der nicht völlig zu eliminierenden Störungen der Langzeit-Drift der Umgebungstemperatur T_u (bei $T_u = 1300$ K sind $0.05\% T_u / 10$ min immerhin 0.6 K/10 min, was einem Achtel des Voll-Ausschlags entspricht) und der Drift der Signal-Symmetrie bei der Amplituden-Modulation, die sich innerhalb des Beobachtungs-Zeitraums von durchschnittlich 10 Wellenperioden (≈ 10 min) bemerkbar machen, hat das registrierte Signal der T -Welle keine

exakte Sinus-Form, sondern eine in Abb. 8.9 übertrieben dargestellte Gestalt.

Ist die Drift der Umgebungs-Temperatur T_u zeitlich linear, sind also die Einhüllenden T_{a1} und T_{b2} der Temperatur-Welle in Abb. 8.9 Geraden, so läßt sich die Amplitude $A = T_a - T_b$ und der Mittelwert $T_M = (T_a + T_b)/2 - T_u$ am einfachsten durch Ermittlung der tangierenden Geraden $T_{a1,2}$, $T_{b1,2}$ und anschließender Mittelwertbildung $T_a = (T_{a1} + T_{a2})/2$ (T_b entsprechend) finden (T_M ist das Zeitmittel der alleine durch die Produktion des Signal-Wärmestroms hervorgegangenen Temperatur; s. (7.10a)).

Im Allgemeinen ist die T_u -Drift jedoch zeitlich variabel und

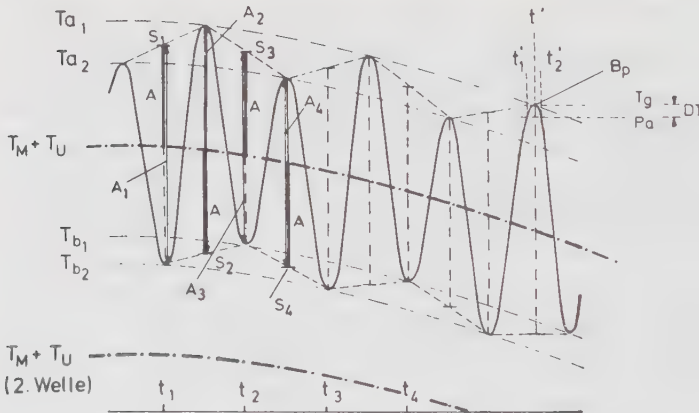


ABB. 8.9 Schematisierte Gestalt eines allgemeinen Temperatur-Wellen-Signals in Abhängigkeit von der Zeit t . (Erklärung siehe Text).

die Einhüllenden sind gekrümmte Kurven z.T. mit Wendepunkten. In diesen Fällen werden die aufeinanderfolgenden relativen Maxima und Minima durch Geraden verbunden und aus Schnittpunkten S , wie aus Abb. 8.9 ersichtlich, die Paare (A_1, A_2) und (A_3, A_4) bestimmt. In erster Näherung ist dann die Amplitude durch

$$A = (A_1 + A_2 + A_3 + A_4) / 8 \quad (8.21)$$

zu berechnen.

Da T_M selbst zeitlich in viel geringerem Maße driftet als T_u , kann davon ausgegangen werden, daß T_M während der gesamten

Beobachtungsdauer konstant ist. Von dem Schnittpunkt S wird die Amplitude A angetragen und die Endpunkte mit einer möglichst glatten Kurve (---) verbunden. Die Werte der gleichermaßen für die zweite T-Welle bestimmten $T_H + T_u$ -Kurve werden für eine Reihe von Zeitwerten $t_1, 2, \dots$ davon abgezogen und aus den so erhaltenen Differenzen der Meßwert $T_{M1} - T_{M2}$ gebildet:

$$T_{M1} - T_{M2} = (T_{M1}(t_1) - T_{M2}(t_1) + \dots + T_{M1}(t_N) - T_{M2}(t_N)) / N \quad (8.22)$$

Dieses Verfahren ist gut für kleine Papier-Durchlaufgeschwindigkeiten, da dadurch die Punkte, zwischen denen die Kurve glatt hindurchzulegen ist, nahe beieinander liegen.

Um die Phasenlage der relativen Maxima und Minima möglichst genau zu ermitteln, wird hierfür eine zweite Reihe von ca. 10 Wellen-Perioden beobachtet, bei der der Schreiber auf größere Durchlaufgeschwindigkeit geschaltet wird. An das Maximum (Minimum analog) ist zunächst eine horizontale Tangente T_g zu legen. Da nun die Meßkurve in der Umgebung des Maximums in diesem Falle sehr flach verläuft, kann keine genaue Lage des Berührungspunktes BP abgelesen werden. Eine in der Distanz DT (für alle Extrema gleich) zu legende Parallele Pa ergibt an den Schnittpunkten die zwei Zeit-Abszissen t'_1 und t'_2 , deren Mittelwert t' über den Punkt BP das gesuchte Extremum liefert.

Wegen der geringen Variation der Phasenverschiebung in Abhängigkeit der Meß-Parameter Umgebungs-Temperatur T_u und Druck p, muß dieses Verfahren auf 1/10mm genau durchgeführt werden. Zur Ermittlung der endgültigen Phasen-Differenz $\delta\varphi$ sind bei beiden T-Wellen alle Extrema des gesamten Wellenzuges auszumessen und paarweise die Differenzen zu bilden, die dann gemittelt $\delta\varphi$ ergeben.

Die durch die graphische Auswertung begangenen Fehler können als in den Grenzen

$$\frac{\delta(T_{H1} - T_{H2})}{T_{H1} - T_{H2}} < 1\% \quad (8.23a)$$

$$\frac{\delta A}{A} < 1\% \quad (8.23b)$$

$$\frac{\delta(\delta\varphi)}{\delta\varphi} < 1\% \quad (8.23c)$$

liegend angegeben werden.

9. BESCHREIBUNG UND AUFBEREITUNG DER UNTERSUCHTEN MINERALE

In diesem Kapitel sollen sämtliche Minerale, an denen thermische Leitfähigkeiten - wenn auch z.T. nur in Vorexperimenten - gemessen worden sind, der Reihe nach besonders bezüglich ihres Chemismus, ihrer Struktur und ihrer experimentellen Aufbereitung beschrieben werden.

9.1 Die Olivin-Proben

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des thermischen Verhaltens eines Olivins, so wie er als repräsentativ für den oberen Erdmantel angesehen werden kann. Hierzu ist ein natürlicher Olivin $\text{Fo}_{92} \text{Fa}_{08}$ einer Olivinbombe verwendet worden.

Da im natürlichen Material laut chemischer Analyse neben den, das Olivin-Mineral definierenden Bestandteilen (Si, O, Mg^{2+} , Fe^{2+}) weitere Elemente im Gitter eingebaut sind, und nach RAODER (1972) vielfach CO_2 -Gas-Blasen-Einschlüsse feststellbar sind, ist es wünschenswert dieser natürlichen (Haupt-) Probe ein Material definierter chemischer und mineralogischer Verhältnisse zum Vergleich zur Seite zu stellen: ein synthetischer Forsterit.

9.1.1 Bedeutung des Olivin für den Material-Bestand des oberen Erdmantels

Sämtliche Versuche, die mit geophysikalischen Methoden mehr oder weniger direkt beobachteten physikalischen Eigenschaften des Erdmantels zu interpretieren oder weitere Schlußfolgerungen daraus abzuleiten, sind in hohem Maße davon abhängig, welche Vorstellungen von der chemischen Zusammensetzung des Erdmantels zugrundegelegt werden. Während einerseits die Kenntnisse über die strukturelle Variation der seismischen Geschwindigkeit mit der Tiefe (z.B. $v_p(z)$), die heute aufgrund verfeinerter Beobachtungs- und Auswertungs-Techniken als gesichert betrachtet werden dürfen, sowohl wichtiger Ausgangspunkt als auch wesentliches Effizienz-Kriterium für modellartige Vorstellungen vom chemischen Aufbau des Mantels sind,

vermögen andererseits dermaßen vereinbare Modelle zu weitergehenden, diskutablen Folgerungen führen, wie etwa über geomagnetische oder magneto-tellurische Beobachtungen auf die Temperatur-Verteilung oder - noch indirekter - über Temperatur- und Druck-Verteilung auf die Variation der thermischen Leitfähigkeiten mit der Tiefe.

Das heute in der Geophysik am meisten beachtete Modell ist das "Pyrolit"-Modell von RINGWOOD (1970).

Ausgehend von petrographischen und geochemischen Randbedingungen, schließt RINGWOOD, daß die mineralogische Zusammensetzung des oberen Mantels auf ein Kompositum von Olivinen, Pyroxenen, Granaten und (in begrenzten Tiefen) auch Spinell und Amphibolen begrenzt sein müsse, d.h. auf Peridotit- und Eklogit-Gesteine. Dabei bilden nach RINGWOOD die ultramafischen Gesteine den Hauptbestandteil des oberen Mantels.

Das hypothetische Tiefengestein 'Pyrolit' kann nach RINGWOOD's Konzept in einem Bereich variieren, der durch die extremen Basalt-Peridotit-Verhältnisse 1 : 1 und 1 : 4 begrenzt ist. Je nach der Wahl dieses Verhältnisses und der basaltischen und peridotischen Endglieder ist die chemische und mineralogische Zusammensetzung, und damit der Olivin-Gehalt, unterschiedlich. Modelle von GREEN (1963) und RINGWOOD (1966) postulieren die Typen Pyrolit I und Pyrolit III mit 76% bzw. 62% Olivin-Anteil. GREEN und RINGWOOD (1970) fügen diesen Modell-Gesteinen als weitere Möglichkeiten die von ihnen in entsprechenden Mantel-Tiefen zugelassenen Zusammensetzungen Pyrolit II (70% Olivin) und Pyrolit III mit weniger als 40% Olivin hinzu. Nach den modellartigen Vorstellungen dieser Autoren ist Olivin im oberen Mantel, bis zu Tiefen bis 300 km jedenfalls, mit einem Anteil von über 50% vertreten und weicht mit etwa 40% nur unmittelbar unterhalb der Kruste leicht davon ab.

Es kann hier nicht der Ort sein, etwa Argumente gegen oder für diese speziellen Modelle anzuführen. Vielmehr kann als gesichert geltend herausgestellt werden - was unter dem hier interessanten Aspekt von Bedeutung ist - daß Olivin nicht nur ein wesentlicher Bestandteil der Mantelmaterie ist, sondern als repräsentativ gelten mag, insofern nämlich, als Olivin viele physikalischen Beobachtungen im oberen Mantel zu bestimmen

scheint.

Die kräftigste Stütze dieser Annahme ist die Interpretierbarkeit der anormalen Zunahme der seismischen Geschwindigkeiten bei einer Tiefe von etwa 400 km mit Hilfe der in Labor-Ver suchen beobachteten Phasen-Umwandlungen an Olivinen. Nach Messungen von RINGWOOD und MAJOR (1970) findet die Umwandlung eines Olivin von nach dem Pyrolit-Modell geforderter Zusammensetzung $\text{Fo}_{90}\text{Fa}_{10}$ in eine der Spinell-Phase ähnliche β -Phase bei ziemlich genau dem Druck statt, der in der Erde bei plausiblen Annahmen über die Temperatur in 400 km Tiefe zu erwarten ist (Nach RINGWOOD (1970) ist nicht auszuschließen, daß sich bei diesen Bedingungen noch eine Phasenumwandlung von Pyroxen in Granat überlagert).

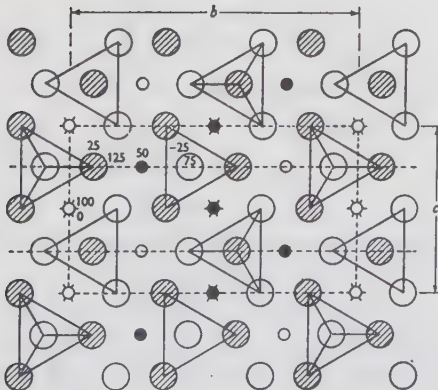
Aber auch für die Zusammensetzung des Mantels in geringeren Tiefen scheinen die geophysikalisch beobachtbaren Phänomene weitgehend durch Olivine bestimmt zu sein. Mit einer in Kap. 11 kurz skizzierten Methode, ergänzt durch mehrere andere, ge läufige geophysikalische Methoden, haben nämlich FORSYTH und PRESS (1971) feststellen können, daß eine zum Großteil aus Peridotiten aufgebaute sub-ozeanische Lithosphäre (abzüglich Kruste) seismische, gravimetrische, geothermische, geodätische und geoelektrische Beobachtungen unter gleichzeitiger Erfüllung von Auflagen seitens der Petrologie zufriedenstellend erklärt.

Da die in Abschnitt 11.1 skizzierten Modelle, die Aussagen liefern über Geothermen, zugleich zumindest grobe Modellvorstellungen über die Zusammensetzung des oberen Mantels beinhalten, sei hier auf diesen Abschnitt hingewiesen.

9.1.2 Struktur des Olivins

Olivin $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ ist ein Mischkristall der beiden Komponenten Forsterit Mg_2SiO_4 und Fayalit Fe_2SiO_4 . Die Gitterstruktur des im orthorombischen System kristallisierenden Minerals ist

bei BRAGG und BROWN (1926) genau beschrieben und in Abb. 9.1 nach DEER et al. (1964) schematisch als (100)-Projektion dargestellt. Danach bilden die mit den Spitzen abwechselnd nach oben und unten gerichteten SiO_4 -Tetraeder eine Reihe in Richtung der b-Achse. Weitere parallele Reihen schließen sich darüber (a-Richtung) und, nach der c-Richtung versetzt, daneben an. Die SiO_4 -Tetraeder werden zusammengehalten durch die sich in oktaedrischer 6-er Koordination befindlichen Mg- (bzw. Fe)-Atome. Die gestrichelt eingezeichnete Elementarzelle enthält 8 (Mg, Fe)-, 16 O- und 4 Si-Atome, die Werte für ihre Ausdehnung sind von YODER UND SAHAMA (1957). Schon BRAGG und BROWN wissen um die Existenz zweier kristallographisch verschiedener Kationen-Plätze M(1) und M(2) für die (Mg, Fe)-Atome, was bedeutet, daß Abb. 9.1 die Strukturverhältnisse idealisiert wiedergibt. Erst BIRLE et al. (1968) zeigen durch X-Strahl-Beugung an natürlichen Olivinen quantitativ,



Forsterit

a= 4.756 Å

b=10.195 Å

c= 5.981 Å

Fayalit

a= 4.817 Å

b=10.477 Å

c= 6.105 Å

ABB 9.1

Olivin-Struktur parallel zur (100)-Ebene. Si-Atome befinden sich in den Zentren der Tetraeder und sind nicht eingezeichnet. Kleine offene Kreise ○: Mg-Atome in $x=0$; kleine volle Kreise ●: Mg-Atome in $x=1/2$.

wie sehr das Gitter verzerrt ist (Abb. 9.2). Wegen der zu großen Ausdehnung der Metallatome kommen die Ecken der benachbarten SiO_4 -Tetraeder-Reihen nicht in eine Gerade (Über-einander), sodaß sich 1. die Metall-Atome nicht in exakter Oktaeder-Symmetrie befinden und 2. zwei nicht-Äquivalente Gitterplätze M(1) und M(2) mit unterschiedlich verzerrter Oktaeder-Symmetrie für die Metall-Atome ergeben. Das dadurch veränderte Kristallfeld auf diesen Plätzen ist gerade in Hinblick auf die Identifizierung von Absorptions-Peaks bei der IR-Spektroskopie wichtig (s. Abschnitt 10.1.5).

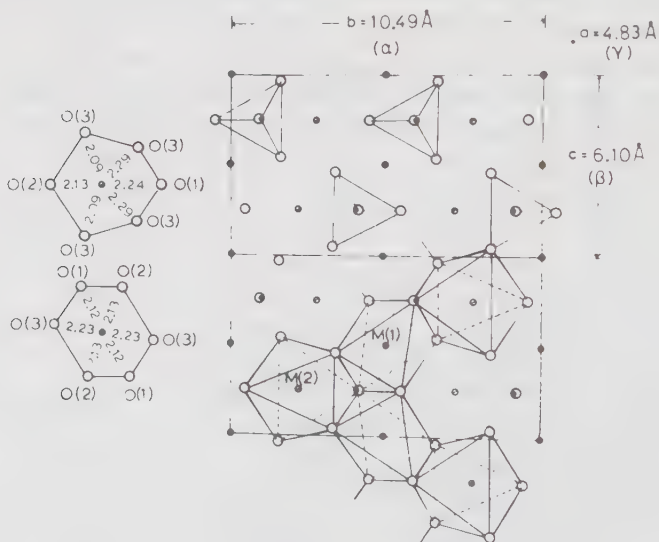


ABB 9.2

Olivin-Kristallstruktur nach BURNS (1970). Die (100)-Projektion der Fayalit-Struktur zeigt die Sauerstoff-Koordinationspolyeder um Kationen-Positionen in $x=0.5$. Eine Kette verbundener Oktaeder, die sich entlang der c-Achse erstrecken, ist links dargestellt und Metall-Sauerstoff-Entfernungen in jeder Koordination sind eingetragen. ● M(1), ○ M(2), ○ Sauerstoff, • Silizium.

9.1.3 Herkunft und Chemismus der natürlichen Olivin-Probe

Der natürliche Olivin stammt aus dem Gebiet des Dreiser Weiher im Maargebiet der Westeifel. Dort finden sich von Lava überkrustete Mafatite in den Tuffen, die bei mehreren, durch Ruhezeiten getrennten Ausbrüchen des Vulkanes (Alter etwa 10 000 y) entstanden sind. Die sogenannten Olivin-Bomben enthalten nach FRECHEN (1963) neben Olivin in der 1. Hauptreihe noch Enstatit, Klinopyroxen und Picolit in je nach Probe unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Ein Großteil der dort gefundenen Bomben enthält über 50 Gewicht-% Olivin.

Für die hier verwendeten Bruchstücke einer solchen Bombe zeigen X-Strahl-Analysen, daß die häufigsten Begleiter der Olivin-Kristallite aus Enstatit (ca 15 Gewicht-%) und Chromdiopsid (3%) bestehen.

Die hellgrünen Olivin-Kristallite haben nach SCHOBER (1970), der Bruchstücke derselben Olivin-Bomben zu Untersuchungen verwendet, aufgrund einer naßchemischen Analyse die in Tab. 9.1 gegebene Zusammensetzung.

SiO ₂	40.9 [wt%]
FeO	8.2
MgO	49.8
Al ₂ O ₃	.79
MnO	.12
P ₂ O ₅	.10
Fe ₂ O ₃	.24
TiO ₂	.03

TAB. 9.1 Chemische Zusammensetzung der natürlichen Olivin-Proben (Dreiser Weiher).

Getrennt davon zeigt eine hier angestellte RÖNTGEN-Strahl-Analyse eine Zusammensetzung von Fo (91.9%), Fa (8.1%), so daß der natürliche Olivin im Folgenden mit Fo₉₂Fa₀₈ bezeichnet wird. Dieses Ergebnis beruht auf der von AGTERBERG (1964) korrigiert angegebenen Variation des d-Wertes der 130-Linie mit zunehmendem Fayalit-Gehalt

$$\%Fa = 4088.89 - 1442.44 \cdot d_{130} \cdot$$

9.1.4 Aufbereitung der polykristallinen $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ -Probe

Die Olivin-Kristallite, die nach grobem Vor-Mahlen der Bomben-Bruchstücke in Durchmessern von ca 0.5 - 2mm vorliegen, werden von Hand unter dem Mikroskop von den Begleitern (Enstatit, Chromdiopsid, Lavabruchteile usw) getrennt, und danach auf Korngrößen bis ca 10μ zermahlen.

Die von einer guten Auswertbarkeit thermischer Messungen gestellte Forderung, daß die Probe möglichst groß sein soll, stellt die Formgebung, im Gegensatz zur üblichen Darstellung etwa kleiner Proben-Tabletten vor völlig neue Probleme. Die gesamte Probe von 23 cm^3 Volumen (bei End-Dichte) wird aus sechs Halbzylindern zusammengesetzt, die jeweils an einem Stück press-geformt werden (ca 5 cm^3 bei Press-Dichte). (Die Zerlegung in Halb-Zylinder HZ ist notwendig, da auf deren ebenen Flächen die Einlassungen für den Heiz-Faden und die Thermoelemente nach dem Sintern eingeschliffen werden müssen).

Um das Olivin in HZ-Form so großer Dimensionen pressen zu können, ohne daß das Teil nach Druck-Entlastung zerspringt, ist die in Abb. 9.3 dargestellte Anordnung konstruiert worden.

Das Charakteristische dieser Vorrichtung ist eine über die gesamte Länge homogene Druck-Entlastung der gepressten polykristallinen Olivin-Probe Pr, ermöglicht durch die in Abb. 9.3a vergrößert wiedergegebene Probenkammer PK.

Der von den Außen-, Innen-Ringen (AR, IR), dem Halb-Zylinder HZ1, der Probenkammer PK und der Boden-Halb-Platte BHP begrenzte Halb-Zylinder-Raum HZR wird bis zum Niveau N1 mit Olivin-Material gefüllt und mit einem Halbzylinder-Stempel HZ2 unter das Niveau N2 in PK hinein komprimiert. Die folgende Entlastung in axialer Richtung übersteht die gepresste Probe nur, wenn der vorausgehende Druck ca 6 kb nicht übersteigt, d.h. die zackigen Kristall-Körner neben dem in-Hohl-räume-aneinander-vorbei-Pressen nicht noch zu stark elastisch deformiert werden, was zu Rissen in Ebenen senkrecht zur Achse führt. Nach Entnahme der Boden-Platte BP kann dann durch Herunterdrücken der Innen-Ringe IR samt der Stempel HZ1 und HZ2 der in 60° -Segmente geschnittene Innen-Ring IRK der Kammer - wie durch die Pfeile angezeigt - radial nach außen am

Außen-Ring ARK abgleiten. Dadurch ist eine längs der gesamten Probe gleichmäßige radiale Entlastung garantiert. Brüche wie sie bei konventioneller Entlastung (Abb. 9.3b) wegen der großen Spannungs-Gradienten an den Ecken E entstehen, werden damit verhindert.

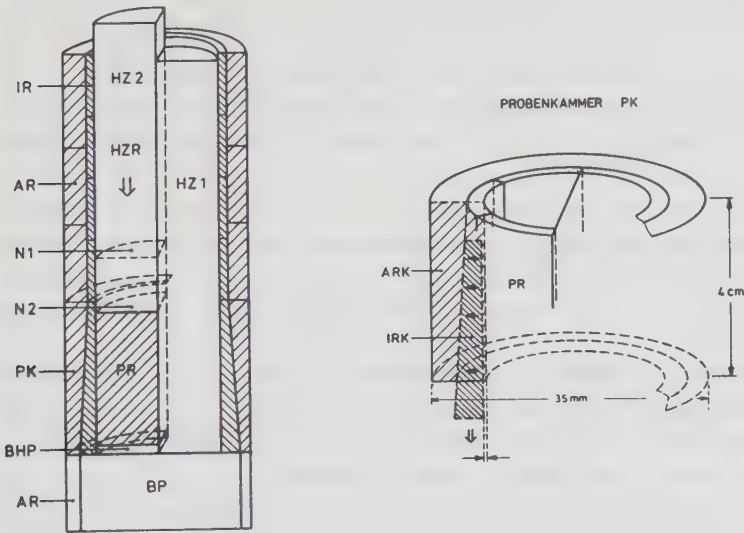


ABB 9.3a Anordnung zur Formgebung des fein-kristallinen Proben-Materials durch Pressen.

Links der Gesamt-Einsatz: PR Probe, HZ1 ruhender Halb-Zylinder, PK Proben-Kammer, AR und IR Außen- bzw. Innen-Ringe, BP Bodenplatte, BHP Boden-Halbplatte, HZ2 Halbzylinder in Stempel-Funktion. N1 und N2 bezeichnen die großen Niveau-Unterschiede der Proben-Abgrenzung vor und nach dem Pressen. Rechts Detaildarstellung der PK: Nach dem Press-Vorgang werden die Innen-Ringe der Kammer IRK nach unten gedrückt und erlauben durch ihren konischen Querschnitt (und auch durch denjenigen der Außen-Ringe ARK) eine gleichmäßige Proben-Entlastung. Die IRKs sind in drei 60°-Segmente getrennt.

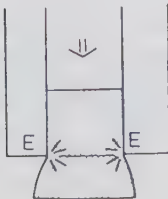


ABB. 9.3b Die schematische Darstellung verdeutlicht die bei herkömmlicher Formgebung und Entlastung auftretenden Spannungsverhältnisse als Ursache des Zerreißen der herausgedrückten Probe.

Sämtliche Teile sind aus bis zu einem Rockwell-Grad 60 gehärtetem, fein geschliffenen RCC-Stahl (Röchling). Um ein Hineinschieben des sehr harten, die Schliff-Flächen zerstörenden Olivin-Pulvers in die Zwischen-Räume um den Stempel HZ2 zu vermeiden, müssen die Passungen mindestens auf 5/100 mm genau sein.

Zur Sicherstellung genügender Gleitung des Stempels HZ2 wird dieser mit Fluoropan 10A (Klüber Lubrication) umschichtet.

Nach dieser Formgebung müssen die noch sehr bröckeligen Olivin-Halbzyylinder mit feinstem Sandpapier von Oberflächenverunreinigungen getrennt und dann unter Druck gesintert werden, da durch Press-Formung die Porosität nicht wesentlich unter 20% gebracht werden kann.

Die im nächsten Abschnitt beschriebene Sinterung findet bei Drucken p_s und Temperaturen T_s von

$$p_s = 12 \text{ kb}, \quad T_s = 1270 \text{ K}$$

statt.

Es ist deshalb wichtig zu untersuchen, ob bei diesen Zustandsbedingungen der Olivin stabil bleibt.

9.1.5 Stabilität des Fayalits und Sinterung

Bei entsprechendem Angebot von Sauerstoff können die Fe^{2+} -Ionen des Olivins weiter oxidiert werden zu Fe^{3+} , sodaß der enthaltene Fayalit nach der Gleichgewichts-Reaktion



in Magnetit und Quarz zerfällt. Bei welchen Sauerstoff-Fugazitäten f_{O_2} und welchen Zustandsgrößen Druck p und Temperatur T diese Reaktion stattfindet, ist der Abhängigkeit

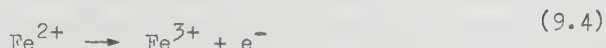
$$\ln f_{\text{O}_2} = 9 - (25738 - 0.092(p-1)) / T \quad (9.2)$$

(p in bar, T in K) zu entnehmen, die den einschlägigen Arbeiten von WOMES et al. (1966) und EUGSTER et al. (1962) entstammt. Danach darf, ohne daß der Olivin zerfällt, die zulässige Sauerstoff-Fugazität etwa mit steigendem Druck und steigender Temperatur zunehmen. So ist bei relevanten Temperaturen (- bei niedrigeren Temperaturen ist selbst bei belüftetem kompaktem Material lediglich eine Oberflächen-Reaktion festzustellen -)

$$fo_2 (T = 1200K, p = 1 \text{ bar}) = 10^{-12} \quad (9.3a)$$

$$fo_2 (T = 1200K, p = 20 \text{ kb}) = 10^{-10} \quad (9.3b)$$

Die Oxidation des Eisenions



beim Olivin-Zerfall (9.1) ist oft mit den irreversiblen Erscheinungen bei der experimentellen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit κ in Zusammenhang gebracht worden, denn dort sind die bei fallenden Temperaturen gemessenen κ -Werte im allgemeinen nicht mit denen identisch, die bei steigenden Temperaturen erhalten werden. SCHULT et al. (1969), DUBA (1972) und DUBA et al. (1973).

SCHOBER (1970) baut zur Erzeugung definierter Sauerstoff-Fugazitäten mehrere Puffer-Systeme ein, u.a. den auf p- und T-Abhängigkeit durch neuere Messungen von HUEBNER et al. (1970) bestimmten Nickel-Nickeloxid-Puffer, mit

$$\ln fo_2 = 9.36 - (24930 - 0.046(P-1))/T \quad (9.5)$$

Doch lassen sich im Falle polykristalliner Proben die Wirkung dieser Puffer nicht eindeutig an Hand der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nachweisen: Jeder Messgang mit Temperatursteigerung und anschließendem Abfall entspringt einem teilweisen Sinter-Prozeß. Erst nach vollständigem Sintern der Proben unter Beibehaltung der Puffer-Systeme kann SCHOBER die Meßergebnisse reproduzieren. Dabei scheint seine Interpretation plausibel, daß durch das Sintern nichts anders als definierte Übergangsbedingungen zwischen den Korngrenzen geschaffen werden müssen, um die Reproduzierbarkeit zu erklären.

Für den Fall der Messungen von thermischen Leitfähigkeiten erscheinen im Hinblick auf die obigen Ausführungen folgende Punkte bestimmend:

1. Bei der Herstellung der Proben ist der Sinter-Prozeß unerläßlich, denn erst durch ihn kann eine anfängliche Porosität von ca 20% auf ca 1% reduziert werden. Unerläßlich da hohe Porositäten bei der Auswertung nicht korrigiert werden können (s. auch Ende dieses Abschnittes)
2. Dieser Sinter-Prozeß findet in Gegenwart des Puffer Systems Ni-NiO statt, das mit Fugazitäten von (9.5) denen des Systems (9.2) recht gut entspricht. In Abb. 9.4 ist darge-

stellt, wie die beiden zu sinternden $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ -Halbzylinder HZ vollkommen von 0.5 mm dickem Ni-Blech umschlossen sind. Sämtliche die Olivin-Teile umgebenden Pyrophyllit-Stücke (Py) werden zuvor bei 1470 K gefeuert, um sie möglichst vollständig zu entwässern. Dadurch bekommen sie auch die notwendige Härte, um die Grenzflächen GF zu den Proben beim Sintern glatt zu halten. (Werden die beiden HZ aus Olivin nebeneinander gesintert, so wird die Grenzfläche GF völlig wellig und die Olivin-Teile sind nicht mehr zu trennen). Um das Ni-Blech herum ist zusätzlich noch eine 0.05 mm dicke Platin-Folie gelegt, die eine restliche Sauerstoff-Zuführung der Umgebung reduziert. (Das Ni-Blech am Mantel des beim

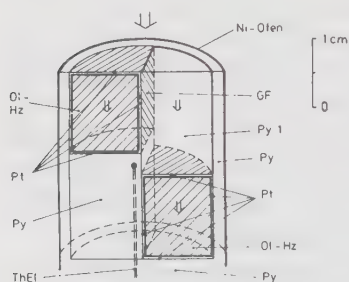


ABB. 9.4

Umgebung der Olivin-Halbzylinder (Ol-Hz) beim Druck-Sintern — Ni. Gebrannte Halbzylinder aus Pyrophyllit (Py1, Py) dienen der Erhaltung der Halbzylinder-Form der Probenteile bei den Materialbewegungs-Vorgängen (Pfeile). Pt-Folie in den Gleitflächen GF.

Sintern wegen der Volumen-Reduzierung der Olivin-Proben heruntergedrückten Pyrophyllit-Teils Py1 dient als Gleitmedium). Um eine homogene Umgebung-Temperatur zu garantieren, die vom Thermoclement TE überwacht wird, muß der Ni-Ofen ebenfalls durch Pyrophyllit isoliert werden.

3. Es ist anzunehmen, daß eine mögliche, geringprozentige Oxidation des Eisens (9.4) im Gegensatz zu den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit κ , wo eine geringfügige Menge zusätzlich zur Verfügung stehender Elektronen schon eine erhebliche κ -Zunahme bewirkt, lediglich eine geringfügige Variation in der Verteilung der Kopplungs-Konstanten zwischen den Gitteratomen der Elementarzelle bewirkt, die sich im Bereich des Meßfehlers nicht mehr bemerkbar machen.

Dies unterstützen die Ergebnisse in Kap. 10: Die Probe wird bei 1270 K gesintert, in den Meßeinsatz gebracht und in einem ersten Meßgang bis hinauf zu (kurzzeitigen) Umgebung-Temperaturen von bis zu 1500 K jungfräulich aufgeheizt. Die dann anschließend bei fallenden Umgebung-Temperaturen

T_u und bei nachfolgenden ganzen T_u -Zyklen gemessenen thermischen Leitfähigkeiten decken sich innerhalb des Meßfehlers mit denjenigen des jungfräulichen Teils im T_u -Intervall (1270 K, 1500 K).

Über Anwendbarkeit und Wirksamkeit obiger Anordnungen zur Vermeidung irreproduzierbarer Meßergebnisse geben die folgenden Kontroll-Untersuchungen Auskunft.

Die Suszeptibilitäten des Olivins, vor und nach dem Sinter-/ -Me3-Prozeß mit einer BISON-Apparatur gemessen, unterscheiden sich nicht so deutlich, daß sich auf eine relevante Umwandlung in Magnetit schließen ließe:

$$\chi_{\text{vor}} = 2.1 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Ggs-Einheiten}) \quad (9.6a)$$

$$\chi_{\text{nach}} = 2.4 \cdot 10^{-5} \quad (\quad " \quad) \quad (9.6b)$$

Nach HOYE et al. (1971), der die Suszeptibilität ferromagnetischer Olivine $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ in Abhängigkeit des Mischverhältnisses x angibt, entsprechen die Werte (9.6a,b) zwar Fayalit-Gehalten von $x=13-14$, dieser absolute Fehler ist jedoch in der Korrektur der Meßergebnisse für kleine Proben in der BISON-Apparatur zu sehen. Allein wichtig ist die geringe relative Änderung der (sicherlich auch absolut geringen) χ -Werte, im Hinblick auf die Untersuchungsergebnisse von LINDSLEY et al. (1966), der schon für einen Fe_3O_4 -Volumen-Gehalt von 0.05% Suszeptibilitätswerte um $\chi=10^{-4}$ findet.

Eine naßchemische Analyse des Olivins nach der Messung ergibt einen Fe_3O_4 -Gehalt von 0.26%(wt).

Damit kann davon ausgegangen werden, daß das Olivin durch das Sintern und während der Messung nicht wesentlich verändert wird.

Die erreichten Rest-Porositäten von ca 1% (bestimmt durch Volumen-Ausmessung von genau nachgeschliffenen Halbzylindern) werden entgegen häufig verbreiteter Praxis (KINGERY et al. (1954)) nicht zum Anlaß einer Korrektur der Meßergebnisse genommen, da diese gerade im Hinblick auf die Strahlungs-Effekte völlig unsicher ist.

9.1.6 Herstellung des synthetischen Forsterits

Zur Herstellung des Forsterits wird die von HAMILTON et al. (1960) praktizierte Methode zur Synthetisierung von Nephelinen

im System NaAlSiO_4 - KAlSiO_4 - SiO_2 zur Anwendung auf das System Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 - SiO_2 modifiziert. Charakteristisch an dieser Methode ist, daß die Mineral-Verbindung zunächst als Glas aus einem Gel gewonnen wird.

Zur Herstellung des Gels wird $\text{Mg}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in konz. HNO_3 in einem Platin-Tiegel gut gelöst und vorsichtig erhitzt, bis sich durch Ausdampfen eine dünne Haut an der Oberfläche bildet. Danach wird durch Verdünnung mit reichlich $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ein organisches Niveau erzeugt, das zur Aufnahme der stöchiometrisch bemessenen Tetramethyl-Orthokieselsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$ unerlässlich ist. Vorsichtig zugeschüttetes konz. NH_3 fällt schließlich die für den Forsterit in richtigem Mengen-Verhältnis verbundenen Mg-Ionen und SiO_4 -Radikale als Hydroxid-Komplex zu einem dicken Gel aus.

Um das Wasser und die Hydroxid-Gruppen aus dem Gel auszutreiben, wird dieses von einer in genügendem Abstand angebrachten IR-Lampe erwärmt. (Ist die Lampe zu nah, spritzt das Gel in alle Richtungen!). Das so zu festen Knollen zusammengebackene ursprüngliche Gel läßt sich nun, da Alkohol-frei, durch stärkere Erhitzung von HO_2 befreien, so daß schließlich Mg_2SiO_4 in glasigen Zustand zurückbleibt.

Erst durch Vor-Sintern dieses glasigen Pulvers bei 1400 K (an offener Luft) wird die Kristallisation erreicht, was mittels X-Strahl-Analyse nachgewiesen werden muß.

Das kristalline Forsterit-Pulver wird danach zu Korn-Größen von ca 10μ zermahlen und wie das $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ -Pulver in der oben beschriebenen Apparatur Press-geformt. Zur sich daran anschließenden End-Sinterung braucht das unter 9.1.5 beschriebene Verfahren (Ausschluß hoher Sauerstoff-Fugazitäten) nicht angewendet zu werden. An offener Luft 3 Stunden bei 1670 K gesintert, liegen die Forsterit-Teile schließlich mit einer Porosität von 2.3% vor. Nachdem die für den Heizfaden und die Thermoelemente vorgesehenen Einbettungen mit feinsten Diamant-Kreissägen graviert sind, stehen die Teile für den Einbau zur Verfügung.

9.2 Das Druck-Übertragungsmitte. Pyrophyllit

Das Mineral dient den Haupt-Experimenten nur in seiner Eigenschaft als Druck-Übertragendes strukturloses Medium, das die Wärme in gewisser Weise leitet. Da die thermischen Leitfähig-

keiten jedoch über den gesamten p, T-Bereich, bei dem auch Olivin untersucht wird, gemessen werden müssen und bisher noch keine entsprechenden Daten in der Literatur bekannt sind, erscheint es sinnvoll, diesem Medium durch Beschreibung von Herkunft, Struktur und Stabilität ein selbstständiges Gewicht als untersuchtes, wenn auch im Laufe des Experimentes transformiertes Mineral zu verleihen.

9.2.1 Herkunft und Chemismus

Das als Druck-Überträger verarbeitete Material wird im Handel (Fa. Rosenthal-Stemag Keramik AG) mit dem Mineralnamen AGAL MATOLIT und dem Werkstoffnamen STENAN bezeichnet. Es wird in Südafrika aus dem Gestein Wounderstone gebrochen, das hauptsächlich aus dem hydratisierten Aluminium-Silikat Pyrophyllit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besteht (daneben enthält es im Wesentlichen 1.5% Rutile und 1% Fe-Oxide). Die Wounderstone-Ablagerungen im Transvaal sind mit Lava-Einschlüssen verbunden und es wird nach NEL (1937) angenommen, daß sie metamorphe Gesteine sind, die sich aus vulkanischer Asche gebildet haben.

Stenan setzt sich zusammen aus (Gew.-%)

SiO_2	59	%
Al_2O_3	35	%
Fe_2O_3	.9-1.6	%
CaO	.25	%
MgO	.3	%
TiO_2	3	%

Das entspricht innerhalb der angegebenen Toleranzen genau der Zusammensetzung von Pyrophyllit. (Aus Gründen der Konvention innerhalb der Hochdruck-Physik wird deshalb auch hier für das vorliegende Material Stenan der Name Pyrophyllit gebraucht). Neben dem Chemismus sprechen auch noch das Auftreten dünner dunkler Streifen im Anschnitt und die beobachtbare Anisotropie der Wärmeleitung dafür, daß der Werkstoff Stenan tatsächlich im Wesentlichen aus dem Mineral Pyrophyllit besteht. Denn CARTE (1955) kann an seinem nachweislich zu 98% aus Pyrophyllit bestehendem Wounderstone den sedimentären Ursprung durch Nachweis von in Bettungsebenen liegenden dünnen Hämatit-Schichten stützen und beobachtet ebenso eine deutliche Anisotropie der Wärmeleitung.

Diese ist in Richtung der Bettungsebene zweimal so groß wie senkrecht dazu. CARTE interpretiert diese Erscheinung mit einer Anisotropie der Kristallit-Ausrichtung bei der Ablagerung im Wouderstone, was er durch Beobachtung extrem geplätteter Kristallite mittels X-Strahl-Analyse stützt. Damit ist unter dem folgend als Pyrophyllit gekennzeichneten untersuchten Gestein allenfalls ein natürlich vorkommendes Mineral zu verstehen.

9.2.2 Gitterstruktur

Pyrophyllit $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ist ein dreischichtiges Phyllosilikat, in dem - wie in Abb. 9.5 nach GRUNER (1954) darge-

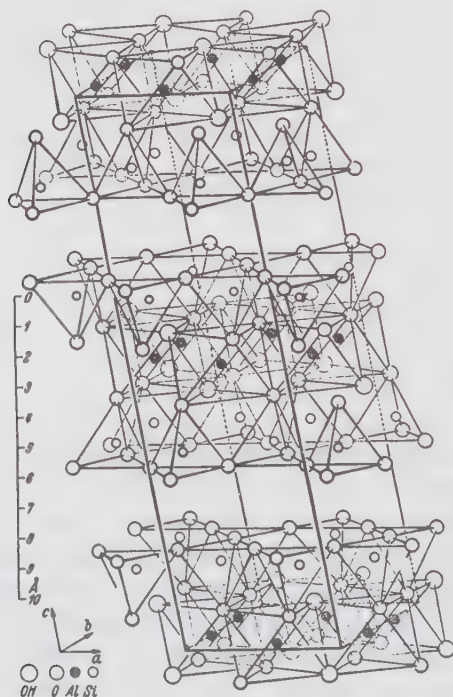


ABB. 9.5 Gitter-Struktur des Pyrophyllits nach GRUNER (1954). Die nur durch schwache Kräfte zusammengehaltenen Netzebenen (hier 3 Stück übereinander liegend) geben Anlaß zur starken Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit.

stellt - parallel zur (001)-Ebene jeweils zwei $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$ - Netze aus wabenförmig zusammengefügteten SiO_4 -Tetraedern durch eine Lage oktaedrischer Gruppen von Al-Kationen verbunden sind. Die Oktaeder-Ecken werden dabei von den freien Sauerstoff-Spitzen der SiO_4 -Tetraeder und von den in der Mitte eines Wabenloches angeordneten OH-Gruppen gebildet.

Ein Kristallblättchen enthält im Durchschnitt 10-12 solcher Elementar-Schichten (oder Schicht-Pakete).

Da die Schicht-Pakete also in der (001)-Ebene liegen und die kristallographischen Achsen a und b äquivalente Richtungen anzeigen, wird es verständlich, daß die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der (001)-Ebene isotrop ist, senkrecht dazu kleiner sein muß, da die einzelnen 3-Schicht-Pakete nicht durch starke Bindungskräfte, wie etwa Atom- oder Ionen-Bindung, gekoppelt sind, sondern durch die relativ schwachen von den Multipol-Feldern der Ladungsverteilungen herrührenden Van-der-Waals-Kräfte. Es scheint also berechtigt, nicht die flache Form der Kristallit-Plättchen sondern die die Ausbildung dieser Form begünstigende Kristall-Struktur für die Wärmeleitungs-Anisotropie verantwortlich zu machen.

9.2.3 Mögliche Transformationen beim Brennen des Pyrophyllits

CARTE (1955) beobachtet, daß mit steigender Brenn-Temperatur T_B Anisotropie und Betrag der bei Raumtemperatur bestimmten Wärmeleitfähigkeiten stark abnehmen (Abb. 9.6).

Diese Phänomene erklärt CARTE, gestützt auf X-Strahl-Analysen, mit folgenden strukturellen Veränderungen:

Der Bereich zwischen 900 K und 1250 K ist von einem ständigen Verlust von Kristall-Wasser gekennzeichnet, unterbrochen bei 1140 K durch einen endothermen Übergang der sich mittels DTA deutlich beobachten läßt. In diesem T_B -Bereich kann CARTE nur eine unidentifizierte, "Pyrophyllit sehr ähnliche" Substanz ausmachen. Bei Temperaturen $T_B > 1450$ K weist er die Koexistenz

der Minerale Sillimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und Korund (Al_2O_3) nach. Quarz liegt nicht in Kristall-Form vor und Pyrophyllit ist nicht mehr nachweisbar.

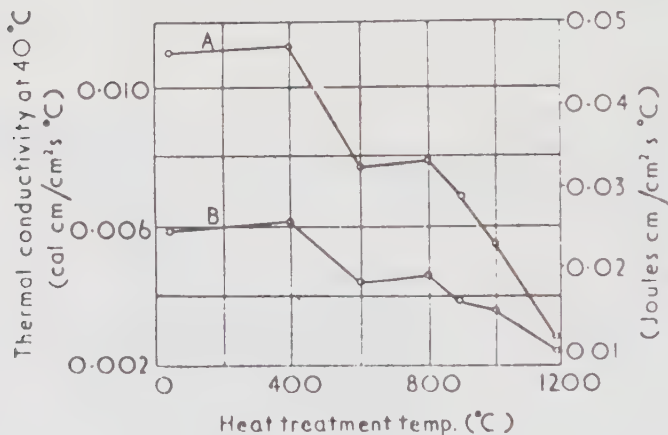


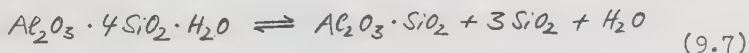
ABB. 9.6 Einfluß der schrittweise erhöhten Brenn-Temperatur (Abszisse) auf die jeweils bei Raumtemperatur kalorimetrisch bestimmte Wärmeleitfähigkeit von Pyrophyllit nach CARTE (1955). A parallel zur Bettungs-Ebene, B senkrecht dazu beobachtet.

Bis zu $T_B \approx 1450$ K hinauf findet er eine stetige Dichte-Abnahme durch Gewichtsverlust und (wesentlicher) durch Volumenzunahme. Beim Übergang in diese Minerale werden die Silikat-Schicht-Pakete zerstört. Sillimanit (und ähnlich Mullit) hat lediglich noch eine in Ketten-Form angeordnete SiO_4 -Reihe. Quarz liegt im glasigen Zustand bei. Der damit verbundene Verlust einer Vorzugsrichtung im Kristall und die erhöhte Porosität (Übergänge finden bei Normaldruck statt) lassen CARTE's Ergebnisse über das Wärmeleitungsvermögen (gemessen bei Normal-Druck und -Temperatur) verständlich werden. Die strukturellen Veränderungen und damit die Veränderungen der thermischen Eigenschaften des Druck-Übertragenden Materials

werden nicht nur beim Brennen (unter Normal-Druck an Luft), sondern weiterführend auch beim Druck-Sintern während des Experimentes verursacht. Die unter den jeweiligen p-T-Bedingungen zu erwartenden Transformation zwischen allen aus dem Pyrophyllit hervorgehenden Phasen sollen deshalb zunächst diskutiert werden.

9.2.4 Phasen-Transformationen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($-\text{H}_2\text{O}$)

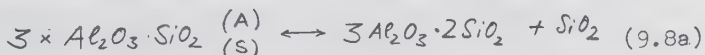
Für die Zersetzung des Pyrophyllits bei steigender Temperatur nach



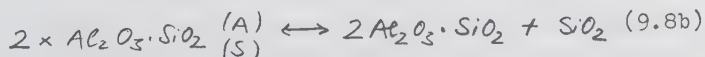
hat ALTHAUS (1966, 1967) unter hydrothermalen Bedingungen die Gleichgewichtskurve (4a) in Abb. 9.7 bestimmt. Danach soll sich bei $p < 6\text{kb}$ die Umwandlung in den Al_2SiO_5 -Polymorph Andalusit vollziehen, bei $p > 6\text{kb}$ dagegen in die Hochdruck-Phase Kyanit. Der Umwandlungspunkt 6a für ebenfalls hydrothermale Messungen von ZARIKOV et al. (1967) bestätigen die Reversibilität der Beziehung (9.7) in Gegenwart von H_2O . Ohne Wasseratmosphäre findet MACKENZIE (1969), daß der dem Pyrophyllit sehr verwandte Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei 820 K an Luft in H_2O -freien Meta-Kaolinit zu zerfallen beginnt (Punkt 10).

So wird durch das Entweichen des Wassers beim Brennen oder beim Druck-Sintern auch der Pyrophyllit irreversibel zerstört.

Das von 3 mol SiO_2 begleitete Nachfolge-Produkt Al_2SiO_5 ist trimorph mit den Phasen Andalusit (A), Kyanit (K) und Sillimanit (S), wobei bei gemäßigten Drucken p und hohen Temperaturen T sowohl A als auch S in einen Mineraltyp höheren Al_2O_3 -Gehaltes übergehen, den Mullit (M): Je nach seiner Zusammensetzung



oder



wird er 3/2- bzw 2/1-Mullit genannt.

Wo im System A-K-S-M die Phasengrenzkurven genau verlaufen, darüber herrscht bis heute wenig Einigkeit.

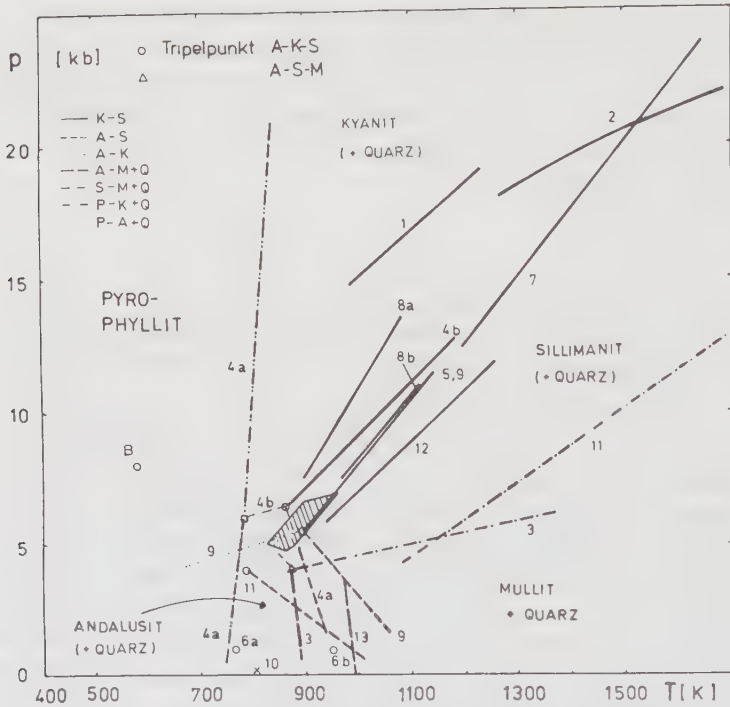


ABB. 9.7 Ergebnisse von Hochdruck-Hochtemperatur-Laborexperimenten und kalorimetrischen Berechnungen verschiedener Autoren über Phasen-Transformationen in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (in letzterem ist Pyrophyllit beteiligt).

A Andalusit, K Kyanit, S Sillimanit, M Mullit, Q Quarz.

(1) GRIGGS und KENNEDY (1956), (2) CLARK et al. (1957), (3) KHITAROV et al. (1963), (4a,b) ALTHAUS (1966a,b), (5) RICHARDSON et al. (1967), (6a,b) ZHARIKOV (1967), (7) RICHARDSON (1968), (8a,b) ALTHAUS (1969), (9) RICHARDSON et al. (1969), (10) MAC KENZIE (1969), (11) HOLDAWAY (1971), (12) ANDERSON und KLEPPA (1969), (13) ARAMARKI und ROY (1963), (B) BELL (1963).

Der schraffiert eingetragene Bereich ist nach RICHARDSON et al. (1969) der maximale Unsicherheitsbereich des Tripel-Punktes A-K-S.

Ende der 50er und die ganzen 60er Jahre sind gekennzeichnet durch eine Reihe experimenteller Versuche, die Lagen der univarianten Gleichgewichts-Kurven zu erfassen. Je mehr Experimente mit den verschiedensten Methoden sich anschließen desto

größer die Verwirrung. (Der Übersichtlichkeit halber ist in Abb. 9.7 nur der Anteil der Ergebnisse dargestellt, der sich als der zuverlässigste erwiesen hat; der gesamte Bereich der "gefundenen" Tripelpunkte für A-K-S erstreckt sich bis zum Punkt B o).

ZEN (1969) nimmt diese breite Streuung der Meßkurven zum Anlaß, die Ursachen der unterschiedlichen Ergebnisse grundlegend zu diskutieren. In einer Gegenüberstellung der Arbeiten der in Abb. 9.7 unter 1-7 genannten und weiterer Autoren zeigt er, daß neben ungenauer Druck-Eichung und eventuell vorliegenden Druck-Gradienten, als möglicher Grund für die Diskrepanzen zunächst folgender Punkt beteiligt ist:

Angegebene univariante Linien begrenzen sehr oft nicht Stabilitätsfelder, sondern vielmehr Synthetisierungs-Felder.

Verschiedenartige Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien (Gel, Kaolin, synthetische und natürliche A, K, S) führen zur Synthetisierung von Kristalliten unter Einbeziehung von Phasen, die garnicht am zu diskutierenden Gleichgewicht beteiligt sind, und daher oft keine Reversibilität erzeugt wird.

So kann ALTHAUS (1969) zeigen, daß die Lage der K-S-Phasengrenzkurven (8a und 8b) zweier identischen p-T-Bedingungen ausgesetzter Proben unterschiedlichen Fe_2O_3 -Gehaltes (0.45 wt-% bzw 0.03%) ganz erheblich differiert und deshalb in solchen Fällen besser von bivalenten Übergängen gesprochen werden muß.

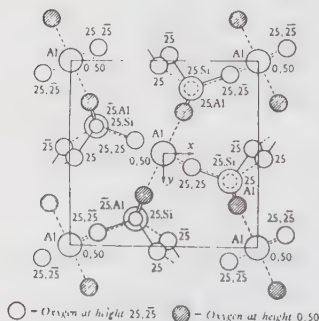
Da nach Abschätzungen der Experimentatoren (1)-(7) selbst die Fehler bei der Bestimmung der Zustandsgrößen p und T nicht annähernd die weite Streuung der Meßdaten erklären können, sieht ZEN in den Variationen der Zusammensetzung der einzelnen synthetisierten Kristallite den Haupteffekt für die Diskrepanzen; denn bei keinen Phasengleichgewichts-Experimenten sind bis zum Zeitpunkt ZEN's Übersicht die schnell gewachsenen, feinkörnigen Sillimanit-Kristalle auf ihre Stöchiometrie oder Kristallchemische Ordnung der Kationen untersucht worden. Metastabile Zustände (i), bedingt durch fehlende Perfektion in der Zusammensetzung oder in der strukturellen Anordnung können über die damit verbundene Existenz eines quasi kontinuierlichen Spektrums von GIBBS-Energie-Werten $G_1(p,T)$ zu erheblichen Verschiebungen der als Schnittlinien der GIBBS-

Flächen unterschiedlicher Phasen sich ergebender "Gleichgewichts"-Linien führen. Dies wird besonders im Zusammenhang mit dem S-II-Übergang von Bedeutung.

Da anzunehmen ist, daß die Existenz solcher metastabiler Zustände nicht ohne Auswirkung auf die thermischen Leitfähigkeiten sind, soll in den folgenden Abschnitten streifend zunächst auf die Gitterstrukturen von S und M eingegangen werden, um daraus schließlich die Fehlordnungs-Problematik zu diskutieren.

9.2.4.1 Gitterstrukturen von Sillimanit und Mullit

Sillimanit als Hochtemperatur-Polymorph von Al_2SiO_5 , das sich durch die Zersetzung von Pyrophyllit nach (9.7) bildet, besteht nach HEY und TAYLOR (1931) und nach verfeinerten Bestimmungen von BURNHAM (1963) aus Ketten von $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern, die parallel zur C-Achse (senkrecht zur Zeichenebene in Abb. 9.8a,b) verlaufen und an den Ecken und in der Mitte der Elementarzelle liegen. Sie sind durch weitere parallele Ketten aus $[\text{SiO}_4]$ - bzw. $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern seitlich verknüpft. In



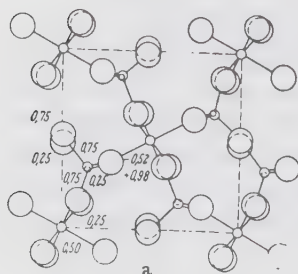
Sillimanit-Struktur, projiziert in (001)-Richtung (DEER et al., 1964).

ABB. 9.8a

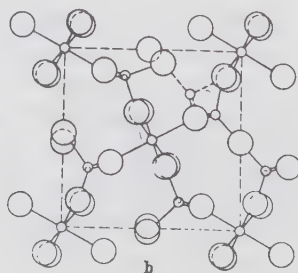
ABB. 9.8b,c

Einheitszellen von Sillimanit (a) und Mullit (b), in (001)-Richtung projiziert.

ABB.



9.8b 9.8c



Richtung der C-Achse wechseln sich in den Tetraedern die Si- und Al-Atome ab, sodaß Aluminium in Sillimanit halb in VI-Koordination, halb in IV-Koordination auftritt.

Obwohl Mullit eine andere Zusammensetzung hat als Sillimanit, ist Mullit mit diesem näher verwandt als etwa die anderen Al_2SiO_5 -Polymorphe Kyanit und Andalusit (Abb. 9.8c): Seine bisher beobachteten Zusammensetzungen sowohl an natürlichen, als auch an synthetisierten Kristallen liegen im Bereich zwischen $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3/2-Mullit) und $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (2/1-Mullit). Nach neueren Untersuchungen, vor allem der Elektrondichte-Verteilungen, durch DUROVIC (1962) soll die Gitterstruktur der Mullite im Gegensatz zur geordneten Sillimanit-Struktur als eine Defekt-Struktur angesehen werden. Sie enthält zwar ebenfalls die $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder-Ketten, ein Teil der Si-Ionen ist aber durch Al-Ionen ersetzt. Zum Wertigkeitsausgleich muß ein Teil der O-Atome aus der Struktur ausscheiden. Es sind dies die O-Atome, die die benachbarten Tetraeder senkrecht zur C-Achse verbinden. Durch diese Öffnung wird der Tetraeder deformiert und sein Zentrum $P_{(\text{Al},\text{Si})}^+$ gegenüber den Zentren P_{Al} und P_{Si} der undeformierten Tetraeder verschoben.

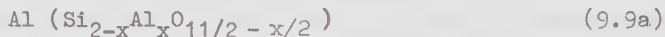
9.2.5 Zum Problem des Isomorphismus zwischen Sillimanit und Mullit

Inwieweit Sillimanit und Mullit als zwei unterschiedliche Phasen angesehen werden können oder ob sie unter geeigneten Bedingungen teilweise oder kontinuierliche gegenseitige Festkörper-Lösungen zeigen, ist von vielen Autoren untersucht und diskutiert worden. Während schon ROY und OSBORN (1954) sahen, daß sich die X-Strahl-Spektren beider Mineral-Typen so sehr ähneln, daß die Puder-Technik kein geeignetes Instrument zu ihrer qualitativen Identifizierung ist, meint KENNEDY (1961) nach Interpretation von Hoch-Druck-Hoch-Temperatur-Experimenten feststellen zu können, eine gegenseitige Lösung existiere und diese sei bei geeigneten Bedingungen vollständig. Dagegen geben AGRELL und SMITH (1960) aufgrund von Untersuchungen an mehreren natürlichen und synthetischen Sillimanit- und Mullit-Proben an, daß 1. Sillimanit stöchiometrisch Al_2SiO_5 ist, daß 2. das Al:Si-Verhältnis der Mullite den Wert 3:1

nicht unterschreitet, und daß 3. Mullite sehr wohl von Sillimanit durch Betrachtung der Gitterkonstanten unterschieden werden können.

Doch gerade mit dieser Möglichkeit die unterschiedlichen Zell-Dimensionen von Sillimanit und in ihrer Zusammensetzung variierender Mullite zu bestimmen - die Elektronen-Diffraktometrie kommt hier neben der X-Strahl-Diffraktometrie nach den Ergebnissen von DUROVIC (1962) und SMITH et al. (1966) als mächtiges Instrument hinzu - kommen die Zweifel an der Stöchiometrie von Sillimanit und der möglichen Ausdehnung der Mullit-Zusammensetzung in Richtung kleinerer Al:Si-Werte verstärkt wieder auf. So interpretiert DUROVIC (1962) in seine Meßergebnisse über die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und b vom beobachteten Al_2O_3 -Gehalt (Abb. 9.9a) und in seine Zusammenstellung der von verschiedenen Experimentatoren bestimmten Brechungsindizes n_x (Abb. 9.9b), jeweils eine lineare Systematik, durchgehend über den gesamten Mischungs-Bereich Al:Si=2:1 bis 4:1. Zusammen mit dem von ihm nachgewiesenen "generell gleichen Charakter" der Kristallstrukturen von Mullit und Sillimanit veranlassen ihn diese Schlüsse, die Hypothesen zu formulieren, daß

1. alle Mullite eine ähnliche Struktur zeigen werden, mit systematischen Abweichungen, die nur in der Substitution durch variable chemische Zusammensetzung begründet ist; danach gilt für Mullite die chemische Formel



wobei $1.25 \leq x \leq 1.40$ für 3/2- bis 2/1-Mullite, (9.9b)

2. der 3/2-Mullit keine gesonderte Stellung einnimmt und vom strukturellen Standpunkt es keinen Grund gibt, die Existenz anderer Mitglieder in einer isomorphen Serie zwischen ihm und Sillimanit auszuschließen.

So ist nach DUROVIC Sillimanit in der Mullit-Defektstruktur-Reihe lediglich das Endglied mit geordneter Struktur, bei der keine displazierten $(Al, Si)^+$ -Tetraeder-Positionen besetzt sind. Neben der Tatsache, daß bis heute nachweislich kein natürlicher Sillimanit mit einem Al : Si-Verhältnis >2 gefunden oder ein solcher synthetisiert wurde, stehen diesen klaren

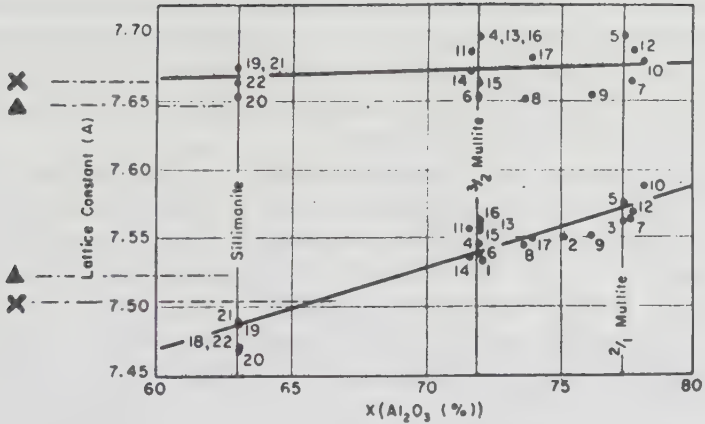
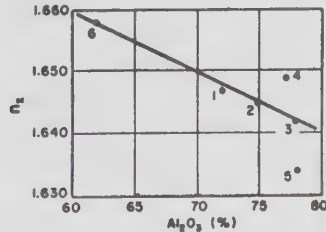


ABB. 9.9a Variation der Gitterkonstanten a und b von Sillimanit und Mullit mit verschiedenen Al_2O_3 -Gehalten nach DUROVIC (1962). Δ und $\times$ bezeichnen in dieser Arbeit bestimmte Gitterkonstanten (s. dazu Abschnitt 10.3).

ABB. 9.9b

Variation des Brechungsindex n_x von Sillimanit und Mullit mit variierendem Al_2O_3 -Gehalt nach DUROVIC (1962)



postulierenden Aussagen DUROVIC's die Schlüsse gegenüber, die ARAMAKI und ROY (1962, 1963) aus ihren Meßergebnissen ziehen: Eine Reihe von einigen Dutzend Mullit-Synthetisierungen bei Temperaturen bis zu 2135 K und Drucken $p = 5\text{kb}$ zeigt zwar die Möglichkeit, Mullite mit Zusammensetzungen x im ganzen Intervall (9.9b) herzustellen, doch gibt es keinerlei Anzeichen für eine stabile Löslichkeit von überschüssigem SiO_2 jenseits der $3/2$ -Mullit-Grenze ($x < 1.25$) in Richtung Sillimanit. Zusätzlich zeigen die Autoren, daß Variationen in den Gitterkonstanten der Mullite innerhalb der Reihe (9.9), als auch derjenigen natürlicher und synthetischer Sillimanite ($\text{Al}:\text{Si} = 2:1$) kein eindeutiger quantitativer Hinweis auf die Zusammen-

setzung sein kann, da Mullite und auch Sillimante bestimmter Zusammensetzung je nach Erzeugungs-Bedingungen deutliche Unterschiede in ihrer räumlichen Ausdehnung zeigen, was auf die Existenz von Ordnungs-Unordnungs-Vorgängen sowohl der Sillimante als auch der Mullite hindeutet.

Diesen Antagonismus vermögen auch die neueren Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente von HARIYA et al. (1969) nicht aufzulösen: Die Autoren meinen zwar ihre Meßergebnisse aufgrund der Synthesisierung einer Reihe von Kristalliten (aus Kaolin und Mullit + Quarz), deren Zelldimensionen sich kleiner als diejenigen vieler bisher bekannter Mullite nachweisen lassen, mit der Annahme einer kontinuierlichen Festkörper-Lösung zwischen Sillimanit und Mullit am besten erklären zu können; jedoch stellen sie selbst als mögliche alternative Interpretation eine Unordnung der Al- und Si-Atome auf den Tetraederplätzen in Möglichkeit. Tatsächlich kann den Ergebnissen von HARIYA et al. keinerlei Beweiskraft in Richtung des Vorhandenseins einer Festkörper-Lösung zugesprochen werden, da die Autoren

1. in ihre angebliche Systematik zwischen Gitterkonstanten und Al_2O_3 -Gehalt (Abb. 9.9a) natürliche Mullite von AGRELL und SMITH (1960) mit minderem Al_2O_3 -Gehalt, als dies dem 3/2-Mullit entspricht, einsetzen, obwohl jene Autoren selbst gegen die Existenz eines Al:Si-Verhältnisses < 3 argumentierten, weil diese natürlichen Mullite einen großen Fe_2O_3 - bzw. TiO_2 -Anteil aufweisen,

2. nicht in der Lage sind, aufgrund der extremen Feinkörnigkeit der Produkte, weder durch chemische Analyse noch durch Mikrosondierung, den Al_2O_3 -Gehalt zu bestimmen, und

3. in keinem der Experimente Gleichgewichts-Zustände erreichten.

Tatsächlich sind den Meßergebnissen in Abb. 9.9a statt der linearen Systematik mit Sicherheit lediglich die Existenz zweier sich signifikant unterscheidender Bereiche für die b-Konstanten der Mullit-Familie und der Sillimanite zu entnehmen, was aber zur Identifizierbarkeit beider Mineral-Arten mittels X-Strahl-Puder-Diagrammen gereicht.

9.2.5.1 Ordnung-Unordnung in Sillimanit und Mullit

Röntgenographische Untersuchungen BURNHAM's (1963) an natürlichem Sillimanit und 3.84:1-Mullit weisen für Sillimanit eine geordnete Struktur nach, die darin besteht, daß die gleichhäufigen Al- und Si-Tetraeder unterschiedliche strukturelle Positionen P_{Al} und P_{Si} besetzen, für den Mullit eine im Vergleich dazu "gestörte" Struktur nach, die dadurch zustande kommt, daß das Überschuß-Aluminium neben den von Al vollbesetzten P_{Al} -Plätzen auch P_{Si} -Plätze besetzen muß.

Nach dem oben dargestellten Isomorphie-Problem, gibt es nun zwei Möglichkeiten, von Vorstellungen über die metastabilen Zustände, je nachdem, ob man die Existenz einer Festkörper-Lösung Sillimanit-Mullit verneint (A) oder nicht (B):

A:1. Die Grundstruktur (Tief-Zustand) des Mullits ist keine gestörte Struktur im Sinne der Zusammensetzungs-Variation innerhalb einer Sillimanit-Mullit-Mischreihe. Im geordneten Zustand sind vielmehr neue von den P_{Si} -Plätzen sich unterscheidende Zentren P_{Al} + offener Tetraeder durch die Verdrängung der O-Atome definiert.

2. Ungeordnete, metastabile Zustände (Hoch-Zustände) können sowohl in Sillimanit als auch in Mullit vorkommen.

Dabei nehmen im Falle des Sillimanits (stöchiometrisch als $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ anzunehmen) ein Teil der Al^{IV} -Atome die P_{Si} -Plätze ein, der entsprechende Teil der Si-Atome sitzt in P_{Al} -Plätzen.

Beim Mullit kommt neben dieser Art der Durchmischung noch eine weitere Möglichkeit hinzu: Es ist nicht auszuschließen, daß sich auch Si-Atome statt der vorgesehenen Al-Atome in die Zentren P_{Al} + der offenen, verzerrten Tetraeder verirren.

B:1. Es liegen zunächst die gleichen Störmechanismen wie in A.2 vor. Allerdings sind hier die Mullite keines eigentlichen Grund-Zustandes fähig, sondern durch das bloße Vorhandensein der Überschuß-Al-Atome auch ohne die Störmechanismen unter A.2 "von Haus aus" gestört.

Nach Abschätzungen ZEN's kann die Annahme (A) (und damit auch (B)) solcher gestörter, metastabiler Zustände (für die vergleichsweise schnell synthetisierten, schmalstengelligen Sillimanite wahrscheinlich) selbst in nur geringem Ausmaße die breite Streuung der als univariante Phasen-Grenzkurven dargestellten

Meßergebnisse des Kyanit-Sillimanit-Überganges leicht erklären, denn die mit den Übergängen im Al_2O_3 - SiO_2 -System verbundenen Enthalpie-Änderungen ΔH sind vergleichsweise klein.

Ebenso vermag die Vorstellung ungeordneter Zustände in Mulliten die von ARAMAKI und ROY (1962, 1963) nachgewiesene Abhängigkeit der Gitterkonstanten bei gleicher chemischer Zusammensetzung von der thermischen Vorgeschichte zu erklären. Daß diese Unordnung allerdings nicht vollständig, der Si-Al-Ersatz also nicht statistisch auf den entsprechenden Plätzen verteilt ist, dafür sprechen einige von AGRELL und SMITH (1960) beobachteten diffusen Reflexe an Mullit-Einkristallen (sog. D-Mullite).

Aufgrund des aufgekommenen Ordnungs-Unordnungs-Problems beginnen ab Mitte der 60er Jahre eine Reihe von Experimentatoren und Theoretikern mit Mitteln aus der Thermochemie sich einer genaueren Erfassung der Phasen-Grenzkurven im Al_2O_3 - SiO_2 -System (Abb. 9.7) anzunehmen. Grundlage dieser Arbeiten ist die Lösungs-Kalorimetrische Bestimmung von Bildungs- und Übergangsenthalpien. Allerdings setzen diese Methoden - wie etwa die von HOLM und KLEPPA (1966) entwickelte - zum einen die genaue Kenntnis weiterer thermodynamischer Größen, wie spezifische Wärme, Entropie, Enthalpie und Molvolumen voraus, die teilweise in ständig korrigierten Werten veröffentlicht vorliegen, zum anderen basieren sie auf Modell-Vorstellungen über die Vorgänge der Al-Si-Unordnung (NAVROTSKY et al. (1967)), deren Entwicklung noch nicht abgeschlossen ist.

Da sich diese Unsicherheiten wegen der sehr geringen Entropie-änderungen bei den Phasenübergängen im Al_2O_3 - SiO_2 -System sehr empfindlich bemerkbar machen, erschöpfen sich die Anstrengungen dieser Disziplin in jüngerer Zeit jedoch entweder in theoretischen Nachweisen (SAXENA 1974), daß eine Lösung der Al-Atome in den alternativen Tetraederplätzen in vielen Fällen nicht als ideal betrachtet werden kann, und berechnen so umgekehrt aus den Diskrepanzen der vorhandenen Synthetisierungs-Kurven, die für diese arrivierteren Unordnungs-Modelle unerläßlichen Wechselwirkungs-Parameter, oder berechnen unter Beibehaltung einfacher Modelle aus Lösungs-Wärme-Versuchen an p-T-vorbehandelten Sillimaniten Ordnungs-Unordnungs-Enthalpien (NAVROTSKY et al., 1973), oder versuchen, nach Ausführung von Synthetisierungs-Experimenten ebenfalls mit einfachen Modellen

den Grad der Unordnung und weitere thermodynamische Größen im Sinne einer Tabellierung zu berechnen (HOLDWAY, 1971).

Hier scheint sich ein Weg aufzutun, die gewünschte Klärung in die Kenntnis über die A-K-S-M-Übergänge zu bringen, doch bis diese Klarheit erreicht sein wird, werden noch hohe experimentelle und auch theoretische Anstrengungen erforderlich sein.

Die Ergebnisse in Abschnitt 10.3 legen nun nahe, daß strukturelle Veränderungen der hier beschriebenen Art durchaus auch mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitsmessungen verfolgt werden sollten, denn die Interpretierbarkeit irreversibler Phänomene im Rahmen obiger Ausführungen kann umgekehrt als Ermutigung gesehen werden, durch systematische Wärmeleitfähigkeitsmessungen mehr Licht in die diskutierte Problematik zu bringen.

9.3 Das Druckübertragungsmittel NaCl

Die Verwendung von NaCl innerhalb der vorliegenden Arbeit hat zwei Gründe:

1. Da schon Untersuchungs-Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit bei hohen Drucken (AIM et al., 1975 und BRIDGEMAN, 1924), und bei hohen Temperaturen ebenso wie für die Temperaturleitfähigkeit (FUJISAWA et al., 1968) vorliegen, kann NaCl als Vergleichsmaterial eingesetzt werden.
2. NaCl ist ein einfach zu handhabender Druck-Überträger, der zwischen der Druck-Kammer und dem gebrannten Pyrophyllit eingesetzt, durch seine quasi-hydrostatischen elastischen Eigenschaften dort auftretende Reibungs-Verluste minimiert.

Zum Zweck des Punktes 1. muß der gesamte Ofen-Innenraum (Abb. 8.1) und auch der Raum zwischen Druck-Kammer und Ofen über dessen gesamte Länge durch NaCl-Teile gefüllt werden. Hierzu wird mit der in Abb. 9.3 beschriebenen, einfach ergänzten Anordnung NaCl aus Pulver von 10μ -Durchmesser in Form gepresst. Selbst die Herstellung sehr dünnwandiger Teile, die die Innenseite der Druckkammer gemäß 2. umkleiden sollen, ist im Vergleich zum Form-Pressen der Silikate problemlos.

Die Restporosität der NaCl-Press-Teile nach Sintern bei 870 K ist durch 2% begrenzt. (Diese kann beim eigentlichen Experiment durch Druck-Anwendung in Gegenwart der obigen Sinter-Temperatur noch erheblich unter 1% gebracht werden).

10. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sollen nicht isoliert und nur kurz beschrieben aneinandergereiht, sondern sofort diskutiert werden, besonders dort, wo ein Zusammenhang mit weiteren Meßergebnissen offenbar wird.

10.1 Natürlicher Olivin $\text{Fo}_{92}\text{Fa}_{08}$

Der Gang der Beschreibung dieses Minerals - in der vorliegenden Arbeit allein von zentralem Interesse - orientiert sich an der Forderung, Auskünfte über die direkt zugänglichen und ableitbaren thermischen Eigenschaften, ebenso wie über die ihnen zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen zu geben. Deshalb werden zunächst Größe und Variation der direkt meßbaren thermischen Leitfähigkeiten vorgestellt. Mittels der über eine zusammenstellende Auswertung von Literatur-Daten erhaltenen Dichte-Variation wird es möglich, sodann die Ergebnisse für die spezifische Wärme zu diskutieren.

Hieran anschließend werden Größen vorgestellt, deren Berechnung sich z.T. aus Modell-artigen Theorien aus dem Bereich der Gitterdynamik ergibt, sich aber weithin als wirksam erwiesen haben im Sinne einer phänomenologischen Charakterisierung des elastischen thermischen Verhaltens des Kristalls: der GRÜNEISEN-Parameter und die DEBYE-Temperatur.

Gewissermaßen als Einschub soll dann in zwei Abschnitten, die nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit den erhaltenen Meßwerten stehen, die Größe der möglichen Beiträge der Exzitationen und der elektronischen Ladungsträger zur Wärmeleitung abgeschätzt werden.

Erst danach können konsequenterweise die Aussagen der in Kap.4 entwickelten erweiterten Strahlungs-Theorie auf die Meßergebnisse angewendet werden, dort wo diese mit den Vorstellungen der Gitterdynamik nicht mehr erklärt werden können.

Schließlich soll der Einfluß der polykristallinen Proben-Struktur auf die Meßergebnisse diskutiert und auf einkristallinen Olivin extrapoliert werden. Dabei werden auch Aspekte der Anisotropie diskutiert.

10.1.1 Thermische Leitfähigkeiten K und D bei variierender Temperatur

Die in Abb. 10.1 und 10.2 wie üblich als Kehrwerte dargestellten Leitfähigkeiten K und D zeigen qualitativ dasgleiche Verhalten bei Variation der Temperatur T im gesamten Bereich von Raumtemperatur bis hinauf zu 1475 K; und zwar unabhängig vom Druck: Aufgrund des geringen relativen Meßfehlers $\approx 1\%$ sind die zwischen $T_1=285\text{K}$ und ca $T_2=750\text{K}$ deutlich ausgeprägten linearen Variationen

$$K^{-1} = a_K + b_K T, \quad D^{-1} = a_D + b_D T \quad (10.1)$$

mit den in Tab. 10.1 wiedergegebenen p-abhängigen Konstanten $a(p)$ und $b(p)$ zu verifizieren. Dies ist eine klare Bestätigung der Aussagen von seiten der Gitterdynamik. Denn trotz der sich ergebenden Unterschiede in den berechneten Faktoren b_K führt die Annahme von 3-Phononen-Umklapp-Prozessen als wesentlicher

TAB 10.1

p kb	$a_K \left[\frac{\text{cm deg}}{\text{W}} \right]$	$b_K \left[\frac{\text{cm}}{\text{W}} \right]$	$a_D \left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}^2} \right]$	$b_D \left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}^2 \text{deg}} \right]$
6	9.95	.0373	12.3	.182
12	9.35	.0352	11.0	.171
19	8.6	.0327	10.1	.162

Druck-Abhängigkeit der Größen a_K , b_K , a_D und b_D , die nach (10.1) die linearen Teile der Variationen der Wärmeleitfähigkeit K und der Temperaturleitfähigkeit D mit der Temperatur bestimmen (ABBn 10.1 und 2). Sie werden als charakteristisch für Phononen-Prozesse erachtet.

Leitfähigkeitsmechanismus sowohl über die von LEIBFRIED und SCHLÖMANN (1954) angewandte Variations-Methode als auch über die von KLEMENS (1958) und ROUFOSSE et al. (1973) verwendete Relaxations Zeit-Methode zu einem Wärmeleitungswiderstand $K^{-1} \sim T$ (3.29 bzw. 3.31)

Im Sinne der Bemühungen von BILLARD et al. (1971), die durch eine Zusammenstellung der Hochtemperatur-Meßergebnisse an Al_2O_3 , BeO und MgO für den Wärmewiderstand eine (wenn auch schwache) quadratische Variation

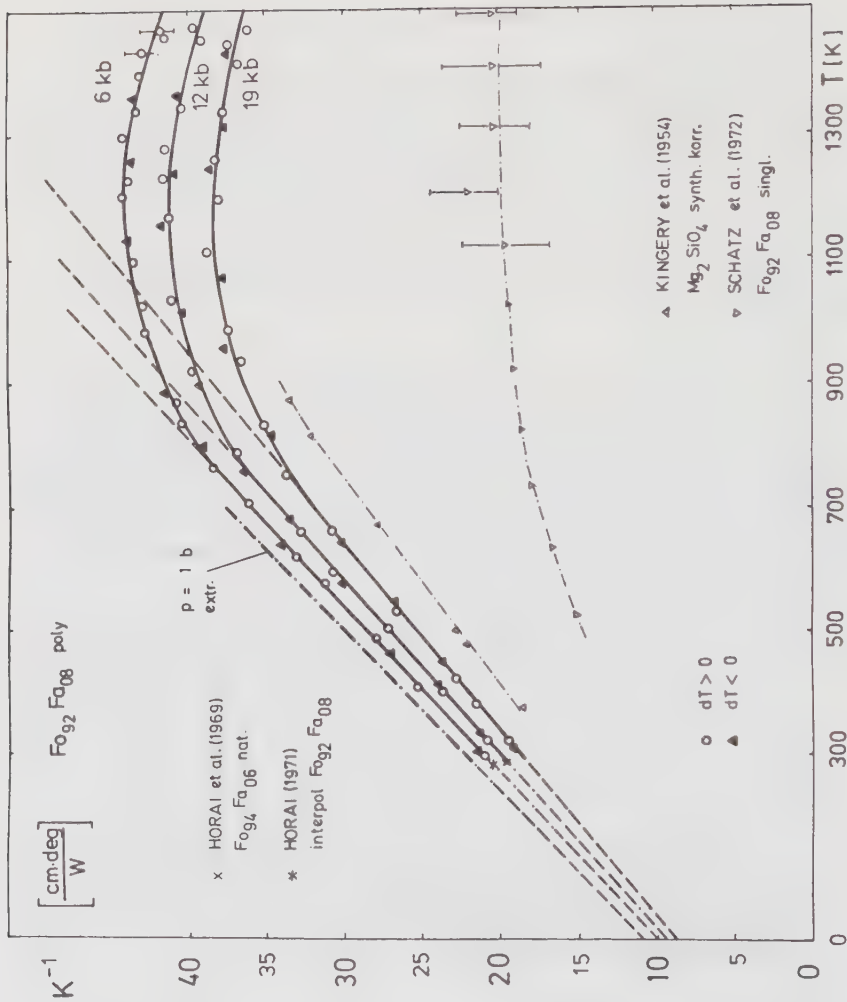


ABB. 10.1

Variation des Kehr-
wertes der Wärme-
leitfähigkeit K von
polykristallinem
Olivin $Fa_{92}Fa_{08}$ mit
der Temperatur T
bei verschiedenen
Drucken p .

Die Kurve für Nor-
maldruck $p=1b$ wird
durch Extrapolation
aus der Abbildung
10.3 erhalten.

$dT > 0$ T-Erhöhung
 $dT < 0$ T-Erniedri-
gung

Zum Vergleich die
Meßergebnisse an-
derer Autoren, erhal-
ten für unterschied-
liche Olivin-Proben
(poly-polykristal-
lin, nat=natürlich,
einkristallin) und
aufgrund verschie-
dener Meßmethoden.

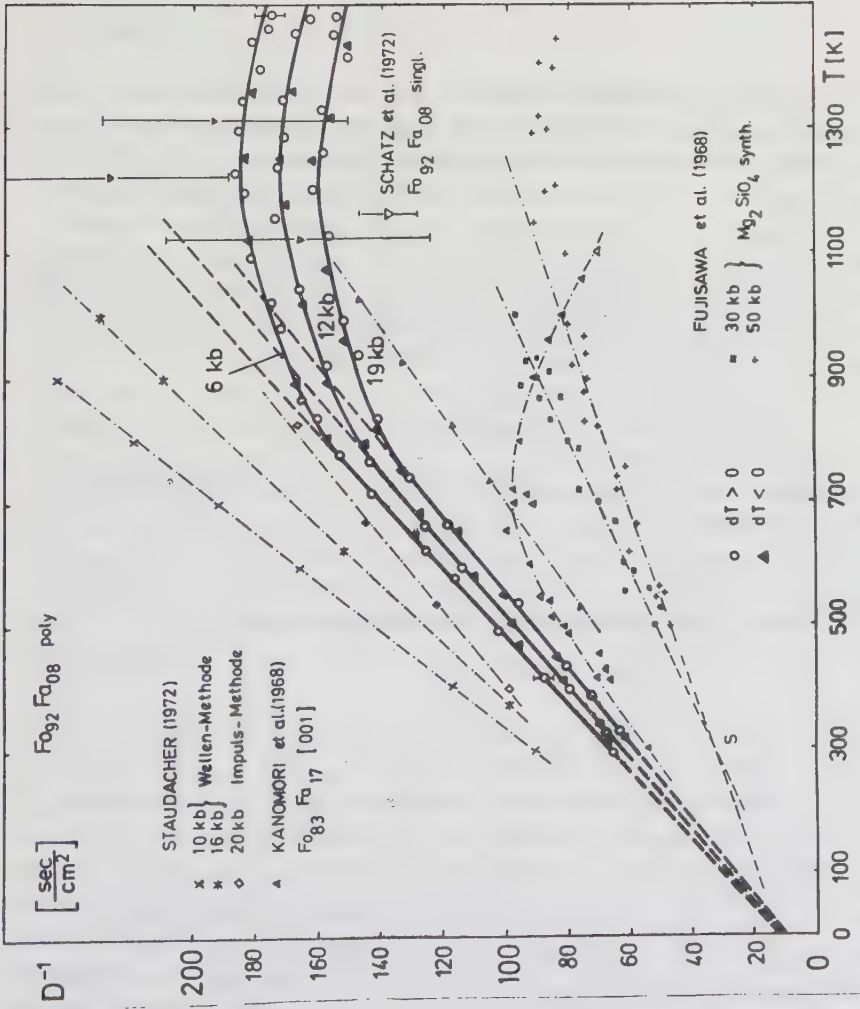


ABB. 10.2

Variation des Kehr-
wertes der Tempera-
tureitfähigkeit D
von polykristalli-
nem Olivin $F_{092} F_{008}$
mit der Temperatur
T bei verschiedenen
Drucken p.

$dT > 0$ T-Erhöhung
 $dT < 0$ T-Erniedri-
gung

Zum Vergleich die
Meßergebnisse ande-
rer Autoren, erhal-
ten für unterschied-
liche Olivin-Proben
(singl.=einkristal-
lin, synth.=synthe-
tisiert) und auf-
grund verschiedener
Meßmethoden.

Die großen Fehler-
grenzen sind von
SCHATZ et al. (1972)

$$K^{-1} = a_K + b_K T + c_K T^2 \quad (10.2)$$

vorschlagen, kann für den Bereich 350-700 K im Falle des Olivins angegeben werden, daß ein $c_K T^2$ -Term innerhalb des Meßfehlers nicht aufzulösen ist. Dies bedeutet nach Meinung von BILLARD et al., gestützt auf die Arbeiten von POMERANCHUK (1941), daß bei Olivin zumindest in diesem T-Bereich 4-Phononen-Prozesse nicht wesentlich an der Beeinflussung der thermisch mittleren Besetzungszahlen $\langle n_q^j \rangle$ (s. Kap. 3) beteiligt sein können, denn die zugehörigen Relaxationszeiten τ_{qj} sowohl für Umklapp-(U) als auch Normal-(N)-Prozesse gehen mit

$$\tau_{qj}^{-1} (4 \text{ Ph}) = \text{const.} \cdot T^2 \omega_{qj}^2, \quad (10.3a)$$

also proportional T^2 , als additiver Teil der reziproken Phononen-Relaxationszeit

$$\tau_{qj}^{-1} = \tau_{qj}^{-1} (3 \text{ Ph}) + \tau_{qj}^{-1} (4 \text{ Ph}) \quad (10.3b)$$

in die aus (3.6) resultierende Wärmeleitfähigkeit

$$K = \frac{1}{3} \sum_{qj} c_{qj} v_j l_{qj} \quad (10.3c)$$

mit der freien Weglänge

$$l_{qj} = v_j \tau_{qj} \quad \text{ein,} \quad (10.3d)$$

wobei v_j die Schallgeschwindigkeiten und c_{qj} die spezifischen Wärmen der einzelnen Gittermoden (q, j) darstellen.

Nach den Ausführungen in Abschnitt 3.2¹ sind die Anteile a_K bzw. a_D mit den T-unabhängigen Wärmewiderständen in (3.33) zu identifizieren, die durch Phononen-Streuung an Gitter-Fehlern, wie Korngrenzen, Isotopen, Variationen der chemischen Zusammensetzung, Fremd-Einschlüssen, Fehl-Ordnungen, Versetzungen, durch innere Spannungen erzeugte Verschiebungs-Felder usw. aufgrund der für alle diese Vorgänge durchweg T-unabhängigen, nur in der ω_{qj} -Abhängigkeit sehr unterschiedlichen Relaxationszeiten τ_{qj} entstehen.

Daß die Temperatur-Variationen für K und D ähnlich sind, läßt sich für den durch Phononen-Prozesse bestimmten linearen Bereich T_1 bis T_2 dadurch erklären, daß $c_p \rho$ innerhalb der aus (10.3c) resultierenden pauschalen DEBYE-Beziehung

$$K = \frac{1}{3} c_p \varrho \cdot v_m \langle l \rangle \quad (10.4a)$$

sowohl das Produkt $c_p \varrho$ von spezifischer Wärme und Dichte ebenso wie die mittlere Schallgeschwindigkeit v_m weitgehend T-unabhängig sind, und nur in der mittleren freien Weglänge $\langle l \rangle$ die Variation mit T gemäß

$$\langle l \rangle \sim T^{-1} \quad (10.4b)$$

steckt (s. Kap. 3 und den Ansatz von DUGDALE et al. (1955) in (5.3b)), sodaß wegen $D = K/(c_p \varrho)$ auch für die Temperaturleitfähigkeit die Proportionalität (10.1) verständlich wird.

Ab 700-800 K verlassen die Leitfähigkeiten das Verhalten (10.1), sie fallen nicht mehr so stark ab, erreichen im Bereich 1150-1250 K ein Minimum, um dann schließlich wieder mit der Temperatur anzuwachsen. Dem Phononen-Beitrag überlagern sich hier weitere Anteile, die weiter unten in getrennten Abschnitten diskutiert werden. Es wird sich dabei zeigen, daß die Variation der Wärmeleitfähigkeit in diesen Hochtemperatur-Bereichen allein durch den Photonen-Wärmetransport erklärt werden kann.

10.1.1.1 Vergleich mit anderen Arbeiten

Die zum Vergleich eingezeichneten Meßergebnisse mehrerer Autoren berichten nun durchweg bei niederen Temperaturen ebenfalls von einem linearen Verhalten der Form (10.1), wenn auch die z.T. große Streuung ihrer Meßwerte eine hinreichend genaue Festlegung der Geraden unmöglich macht. So geben z.B. FUJISAWA et al. (1968) in Abb. 10.2 für synthetisierten Forsterit bei $p=30$ kb und $p=50$ kb zwei Geraden an, deren Lagen wohl die tatsächlichen Verhältnisse nicht genau zu beschreiben vermögen, da sie sich im Punkt S schneiden, d.h. danach der Wärmewiderstand a_D am T-Nullpunkt mit p anstiege, was nicht plausibel ist; denn es ist anzunehmen, daß der Kristallit-Verband dem steigenden äußeren Druck durch den Abbau von Überschuß-Volumen beanspruchenden Kristallfehlern nachgibt, und daß damit der Wärmewiderstand a_D sinkt, was die Ergebnisse in Tab. 10.1 anzeigen. Da FUJISAWA et al.'s Messungen für hohe Temperaturen ebenfalls die Existenz eines Minimums anzeigen, kann die wohl zu geringe Steigung ihrer

50 kb-Geraden erklärt werden, 1. durch die große Streuung der Daten und 2. durch den Umstand, daß die Autoren Meßwerte bis zu so hohen T-Werten in die Mittelung einbeziehen, wo der Proportionalitätsbereich (10.1) durch überlagerte Strahlung bereits verlassen worden ist.

Zwar weisen die von SCHATZ et al. (1972) durch optische Messungen an $\text{Fo}_{92} \text{Fa}_{08}$ -Olivin-Einkristallen bestimmten thermischen Leitfähigkeiten besonders im Falle der D-Werte sehr hohe Unsicherheiten innerhalb ihrer "guten Lösungen" im Vertrauensintervall von 90% auf (dargestellt durch die großen Balken; der nicht-streuende gerade Verlauf für niederere Temperaturen ist im Sinne einer Anpassung geschätzt) und obwohl einige Voraussetzungen, die diese Autoren innerhalb der Entwicklung ihrer zur Auswertung nötigen Strahlungstheorie machen, gerade im Lichte der Ausführungen von Kap.4 mit Zweifel zu belegen sind, vermögen doch auch diese Messungen (bis zu 1900 K), zumindest qualitativ gesehen, die Existenz eines Leitfähigkeits-Minimums nachzuweisen.

Große Differenzen unter den einzelnen Arbeiten liegen gerade in der Angabe der Lage dieses Leitfähigkeits-Minimums. Während KANAMORI et al. (1968) an einen [001]-orientierten $\text{Fo}_{83} \text{Fa}_{17}$ -Einkristall schon bei etwa $T_{\min} \approx 700$ K minimale D-Werte finden, liegt nach den Messungen von SCHATZ et al., ebenfalls am Einkristall, $T_{\min}$ im Bereich 1400-1500 K. Aufgrund der vergleichsweise geringen Streuung der Meßdaten dieser Arbeit, erreicht durch die in den Kap.6-8 beschriebenen Voraussetzungen, kann der $T_{\min}$ -Bereich an dem hier untersuchten polykristallinen Olivin eng erfaßt werden: $T_{\min} \approx 1150-1250$ K. Auch FUJISAWA et al. (1968) erhalten für polykristallinen, synthetisierten Forsterit mit $T_{\min} \approx 1200-1400$ K ähnlich hohe Werte. Da nun ein wachsendes $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis das IR-Fenster zunehmend durch Verringerung der mittleren freien Photonen-Weglänge verdeckt, der Fe^{2+} -Absorptions-Peak aber am kurzwelligen Ende des Fensters liegt, sollte die Wärmeleitung durch Temperatur-Strahlung weniger stark mit T anwachsen als bei kleineren Fe^{2+}/Mg -Verhältnissen. Dies widerspricht KANAMORI et al.'s schon ab 800 K steil anwachsenden D-Werten. Es muß daher angenommen werden, daß bei diesen Autoren, die im Gegensatz zu den übrigen Experimenten ihre Proben bei Atmosphärendruck aufheizen,

der Fayalit nicht stabil geblieben, das Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert worden ist. Dagegen haben SCHATZ et al. ihre Proben im Vakuum zumindest teilweise vor Oxidation geschützt, und auch der in dieser Arbeit untersuchte Olivin ist durch die beschriebenen Schutz-Vorkehrungen bei der Messung (Kap. 8) und bei Probenherstellung (Kap. 9) nur unwesentlich oxidiert worden.

Ebenso wie die Steigungen der Geraden und die Lagen der Minima streuen auch die Angaben über Absolutwerte der Leitfähigkeiten unter den einzelnen Autoren. Allerdings lassen sich in diesem Falle einige systematische Ursachen angeben:

1. kann für die hohen D-Werte bei SCHATZ et al. und KANAMORI et al. vor allem der stärker leitende Einkristall-Zustand gegenüber dem Polykristall-Zustand (etwa bei STAUDACHER, 1972) verantwortlich gemacht werden,
2. ist nach systematischen Untersuchungen von HORAI (1971) bei Erhöhung des Fayalit-Gehaltes im Olivin z.B. um 1% in der Nähe des reinen Forsterit bei Normal-Bedingungen (p_0 , T_0) mit einem Wärmeleitfähigkeits-Abfall von -0.008 W/cm deg zu rechnen.
3. Schließlich, - und das scheint bis heute leider der wesentlichste Faktor zu sein - sind neben der unterschiedlichen Art, die polykristallinen Proben herzustellen (Restporosität, Oxidation usw), es vor allem die unterschiedlichen Meßmethoden und Auswertungskalküle, die zu solch hohen Streuungen führen.

So wäre nämlich z.B. der aus HORAI's Solid-solution-Systematik durch Interpolation gewonnene K-Wert eines natürlichen $\text{Fe}_{92}\text{Fa}_{08}$ nach Ursache 2. größer zu erwarten, als der in Abb. 10.1 eingezeichnete Wert. HORAI verwendete für seine Messungen die von VON HERZEN et al. (1959) zur zeitsparenden Vermessung von Tiefsee-Sedimenten entwickelte Nadel-Sonden Methode, die auf ein sehr vereinfachtes Auswertungskalkül (Annahme radial unendlich ausgedehnter Proben und verschwindender Wärmekapazität der Nadel-Sonde) zurückgreift. Systematische Fehler von $> 10\%$ dürfen hiermit durchaus verbunden werden.

Die noch größeren Unsicherheiten sind allerdings mit der von SCHATZ et al. angewandten optischen Methode verbunden, zumal hier neben den ohnehin schon großen, angegeben unsystematischen Meßfehlern, Näherungen und Voraussetzungen in das von diesen

Autoren entwickelte Auswertungskalkül einbezogen werden, die problematisch sind. So werden z.B. die Temperatur-Gradienten keinen Einschränkungen unterworfen und die äußerst komplizierten Randbedingungen an der nach allen Richtungen abstrahlenden, Laserstrahl-beheizten Probe sehr vereinfacht.

Schwierigkeiten solcher Art sind in dieser Arbeit, wie ausführlich beschrieben, ausgeschlossen (keine strahlende Oberfläche) oder klar erfaßt (zulässiger T-Gradient).

Und die Tatsache schließlich, daß STAUDACHER's (1972) Meßwerte so deutlich von denen der vorliegenden Arbeit abweichen, obwohl dieser Autor seine Untersuchungen am gleichen Material vorgenommen hat, kann nicht nur durch eine höhere Restporosität von ca. 4% (gegenüber $< 1\%$) erklärt werden. Im Anhang A5 wird bewiesen, daß vielmehr das Auswertungskalkül innerhalb der von STAUDACHER benutzten Wellenmethode grundsätzlich falsch ist. Da es sich zeigt, daß zur Bestimmung der D-Werte ganz besonders bei jener modifizierten ÅNGSTRÖM-Methode, wo das primäre Temperatur-Signal radial von außen nach innen läuft, die Proben-Umgebung mit in das Kalkül eingeschlossen werden muß, werden die angegebenen absoluten Meßergebnisse auch von den thermischen Eigenschaften des Materials abhängen, das zur Einbettung der Probe benutzt worden ist. So liegen die D-Absolutwerte von FUJISAWA et al. (1968), die dieselbe Methode mit demselben fehlerhaften Auswertungs-Kalkül wie STAUDACHER benutzen, wohl hauptsächlich aufgrund der nicht beachteten unterschiedlichen Randbedingungen (FUJISAWA et al. verwenden z.B. eine Tetraederpressen-Anordnung) so sehr niedriger als die von STAUDACHER bestimmten. Hierin ist auch der Grund zu sehen, weshalb STAUDACHER's Versuch, seine an NaCl durchgeführten Kontroll-Messungen mit den NaCl-Ergebnissen von FUJISAWA et al. zur Deckung zu bringen, scheitert.

Die zweite von STAUDACHER angewandte Methode, die Impuls-Methode, legt hingegen lediglich Näherungen im Auswertungs-Kalkül zugrunde, die eine weit geringfügigere Verfälschung der Meßergebnisse zu bewirken scheinen. So scheint der durch die eindimensionale Näherung dort begangene Fehler nicht erheblich größer zu sein, als der Einfluß der 4%-Porosität, wie die relative Lage STAUDACHER's 20 kb-Impuls-Kurve zur 19 kb-Kurve dieser Arbeit zeigt. Denn die Steigungen beider Kurven, die ja

alleine vom Druck festgelegt werden sollten, stimmen gut überein, während ein höherer Achsenabschnitt (Wärmewiderstand a_D) am T-Nullpunkt wegen der höheren Porosität verständlich ist.

Die von KANAMORI et al. (1968) für den freien Stab verwendete ÅNGSTRÖM-Methode basiert auf einem Auswertungs-Kalkül in eindimensionaler Näherung. Diese Näherung ist sicherlich gerechtfertigt für den Bereich niedrigerer Temperaturen; es muß allerdings aufgrund der angegebenen Meßwerte angenommen werden, daß für höhere Temperaturen die Energie-Abstrahlung an den freien Stabseiten so groß wird, daß von innen nach außen ein sehr großer T-Gradient sich einstellt, sodaß die Eindimensionalität des Problems deutlich verletzt ist und KANAMORI et al. daher ein so frühes scheinbares D-Minimum feststellen.

Es muß also abschließend nochmals betont werden, daß es bei der Sichtung experimenteller Daten unterschiedlicher Autoren nicht nur auf die Berücksichtigung von Differenzen in den untersuchten Materialien und deren Aufbereitung ankommt, sondern ganz besonders auch auf die von ihnen verwendeten Meß-Methoden und den ihnen zugrunde liegenden Auswertungs-Kalkülen.

10.1.2 Thermische Leitfähigkeiten K und D bei variierendem Druck

Wie aus den Abbn. 10.1 und 10.2 zu entnehmen, sind sowohl Wärmewiderstand a_K und Temperaturwiderstand a_D beim absoluten Nullpunkt $T=0$ (beide durch Extrapolation erhalten) als auch die Steigungen b_K und b_D Druck-abhängig.

Zur Darstellung des Effektes eines variierenden Druckes bei fester Temperatur sind die Größen K und D in den Abbn. 10.3 und 10.4 direkt aufgetragen. Übereinstimmend mit den Beobachtungen von STAUDACHER (1972) am gleichen Material und von FUJISAWA et al. (1968) an synthetisiertem Forsterit können die Meßergebnisse im p-Bereich bis 25 kb durch Geraden angenähert werden. (Im Gegensatz zu den Absolutwerten haben relative Meßergebnisse von diesen die Wellen-Methode benutzenden Autoren durchaus Aussagekraft). Dies gilt zwar unabhängig von T, aber die in den Abbn. angegebenen Steigungen variieren leicht mit

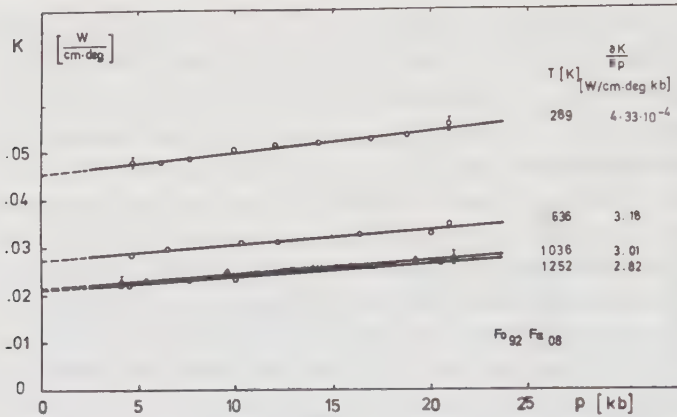


ABB. 10.3 Druck-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit K von polykristallinem $\text{Fe}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$ bei mehreren Temperaturen T . Werte für $p < 4\text{kb}$ sind extrapoliert.

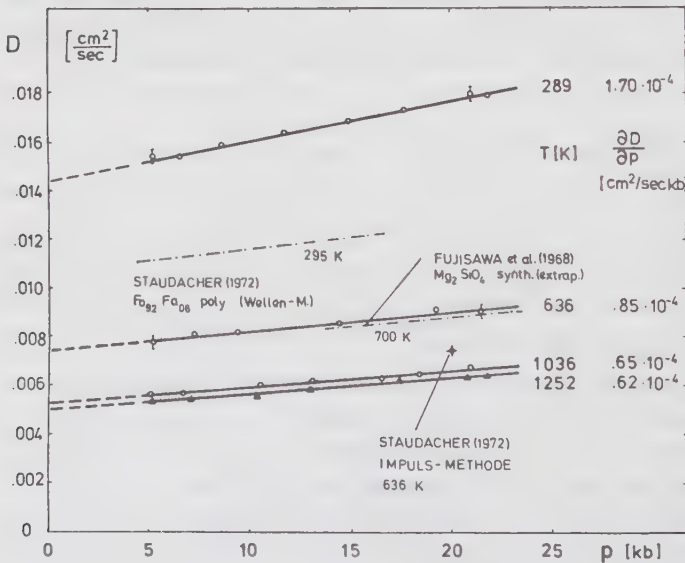


ABB. 10.4 Druck-Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit D von polykristallinem $\text{Fe}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$ bei mehreren Temperaturen T . Werte für $p < 4\text{kb}$ sind extrapoliert. Zum Vergleich die Messergebnisse anderer Autoren an unterschiedlichen Proben.

der Temperatur:

$$\frac{\partial K}{\partial p}, \frac{\partial D}{\partial p} = f(\tau) \quad (10.5)$$

Inwieweit die theoretischen Beziehungen der in Kap. 5 vorgestellten phänomenologischen Beschreibungen die gemessene Druck-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wiederzugeben vermögen, oder welche weitere Information ihnen zu entnehmen ist, soll kurz erörtert werden:

Da K linear mit p variiert, kann für den Druck-Bereich $p < 25$ kb LAWSON's (1957) Näherung (5.3e)

$$K \sim A_0(p) B_T^{3/2}(p) \cdot g^{-1/2}(p) \quad (10.6a)$$

(A_0 Gitterkonstante, B_T isothermer Kompressionsmodul) nach p entwickelt werden, wobei nur der lineare Term zu berücksichtigen ist. Unter Beachtung von

$$A_0 \sim g^{-4/3} \quad (10.6b)$$

$$\text{und} \quad g^{-5/6}(p) \approx g_0^{-5/6} \left(1 - \frac{5}{6} \frac{1}{B_{T_0}} p\right) \quad (10.6c)$$

$$B_T^{3/2}(p) \approx B_{T_0}^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\partial B_T}{\partial p} \Big|_0 \cdot p\right) \quad (10.6d)$$

wobei sich die Indizes 0 auf $p=1$ bar beziehen, wird die nach LAWSON berechnete Steigung

$$\frac{\partial K}{\partial p} \text{ LAW} \approx \left(\frac{3}{2} \frac{\partial B_T}{\partial p} \Big|_0 - \frac{5}{6}\right) \frac{K_0}{B_{T_0}} \quad (10.6e)$$

Charakteristisch für diese Beziehung ist, daß alleine aus K_0 und dem mit p variierenden Kompressionsmodul $B_T(p)$ die p-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit berechnet werden kann. Mit den von KUMAZAWA et al. (1969) durch Ultraschall-Messungen für Olivin-Einkristalle bestimmten elastischen Größen (-sie beziehen sich auf Raumtemperatur T_0 und Normaldruck p_0 -) und den den vorliegenden Messungen entnommenen extrapolierten K_0 -Werten ergeben sich bei Annahme einer von 2. Ordnung kleinen Variation von $\partial B_T / \partial p$ mit p nach (10.6e) die für 295 K und 636 K berechneten Werte in Tab. 10.2.

Die zwei zu diesen Temperaturen gehörigen experimentell gefundenen Werte für $\partial K / \partial p$ liegen etwa um den Faktor 2 höher.

Daß der Unterschied tatsächlich nicht ganz so groß ist, zeigen die versuchsweisen Berechnungen für den 6%-porösen, polykristal-

Material	Ol singl.		Fo poly (6% por)	
T [K]	295	636	295	636
B_T [Mb]	1.28	—	.97	—
$\partial B_T / \partial p$	5.16	—	4.9	—
$\partial B_T / \partial T$ [Mb/deg]		—		—
γ_{Th}	1.15	—	.92	—
$\frac{\partial K}{\partial p}$ LAW 10^4 *	2.4	1.5	3.1	1.8
$\frac{\partial K}{\partial p}$ MS 10^4 *	1.5	1.0	1.6	1.0
$\frac{\partial K}{\partial p}$ exp 10^4 *	Fo ₉₂ Fa ₀₈ — soweit experimentelle Ergebnisse gemeint sind (exp)			
	4.3	3.1		
T [K]	295	636	450	800
$\frac{\partial K}{\partial p}$ Ph exp 10^4 *	4.15	2.1	2.9	1.7
$\frac{\partial K}{\partial p}$ Ph Law 10^4 *	4.8	2.4	3.2	1.9
$\frac{\partial K}{\partial p}$ Ph MS 10^4 *	2.9	1.4	* [W/ cm·deg·kb]	

TAB 10.2 Vergleich der hier experimentell (exp) bestimmten Größe $\partial K / \partial p$ (p Druck, K Wärmeleitfähigkeit) mit den theoretischen Aussagen von MOONEY und STEG (MS 1969) und von LAWSON (LAW, 1957). B_T isothermaler Kompressionsmodul, γ_{Th} GRÜNEISEN-Parameter nach (5.16), Ph nur Phonon-Phonon-Wechselwirkungsprozesse sind gemeint

linen Forsterit. Denn da sich 1. nach KUMAZAWA die Beträge der Elastizitäts-Größen zwischen Olivin- und Forsterit-Einkristallen kaum unterscheiden, 2. jedoch diese (pauschalen) Größen beim Übergang zum polykristallinen Zustand mit nicht-verschwindender Porosität deutlich abnehmen, sind für den hier vorliegenden polykristallinen, jedoch gering-porösen (< 1 %) Olivin Fo₉₂Fa₀₈ Werte anzunehmen, die zwischen denen der beiden Bezugs Materialien liegen.

MOONEY und STEG's (1969) Beschreibung der p-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit (5.2a-c) liefert unter der Betrachtung, daß

die Größe $\partial \gamma / \partial p$ von 2. Ordnung klein ist, in linearer Näherung die Beziehung

$$\frac{\partial K}{\partial p} \text{ MS} \approx 3 \left(\gamma + \frac{2}{3} \right) \cdot \frac{K_0}{B_{T_0}} \quad (10.7)$$

Werden für γ die nach der GRÜNEISEN-Gleichung (5.16) von KUMAZAWA angegebenen Werte γ_{TH} eingesetzt, so ergeben sich nach dieser Näherung Beträge, die etwa um den Faktor 3 kleiner sind als die experimentell bestimmten, so daß sich für beide theoretische Beschreibungen LAW und MS die Unterschiede

$$\frac{\partial K}{\partial p} \text{ exp} \approx \left(1.5 - \frac{2}{3} \right) \times \frac{\partial K}{\partial p} \text{ LAW MS} \quad (10.8)$$

zum Experiment ergeben. Zwar sind diese Differenzen im Vergleich zu den Abweichungen, die sich aus vielen anderen theoretischen Berechnungen einstellen, welche quantitative Aussagen über sich aus der Gitterdynamik ergebende Größen machen (z.B. den Betrag der Wärmeleitfähigkeit selbst) verhältnismäßig klein, aber sie sind deutlich. Sie lassen sich u.a. verstehen, wenn man beachtet, daß sich einerseits die angegebenen Beträge der die Elastizität beschreibenden Größen auf das gesamte Material beziehen, während andererseits die beiden Näherungen LAW und MS die Druck-Abhängigkeit nur der Phononen-Leitfähigkeit K_{Ph} beschreiben.

Aus diesem Grunde ist aus den Meßergebnissen für die Gesamt-Wärmeleitfähigkeit K der Phonon-Anteil K_{Ph} durch Bestimmung des T-unabhängigen Wärmewiderstandes K_{GF}^{-1} (bedingt durch Gitterfehler GF) isoliert worden. Dazu sind in Abb. 10.5 die aus den $K^{-1}(T)$ -Kurven für $p=6, 12$ und 19 kb direkt extrapolierten K_{GF}^{-1} -Werte und der aus der selbst schon durch Extrapolation aus den $K(p)$ -Kurven erhaltenen $K^{-1}(1 \text{ bar}, T)$ -Kurve extrapolierte Wert $K_{\text{GF}}^{-1}(p_0)$ aufgetragen. Dieser Wärmewiderstand fällt deutlich mit steigendem Druck ab und zwar so, daß der Abfall in den niedersten Druck-Bereichen am größten ist. (Es ist klar, daß auch größte Drucke, solange die Kristallstruktur erhalten bleibt, es nicht vermögen, $K_{\text{GF}}^{-1} \rightarrow 0$ zu bringen, da ja die Störungen z.B. durch Verunreinigungen bleiben - so daß für sehr hohe Drucke, abgesehen von Effekten durch mögliche Phasenumwandlungen (Olivin $\rightarrow$ Spinell) mit einem endlichen, asymptotischen K_{GF}^{-1} -Wert zu rechnen ist).

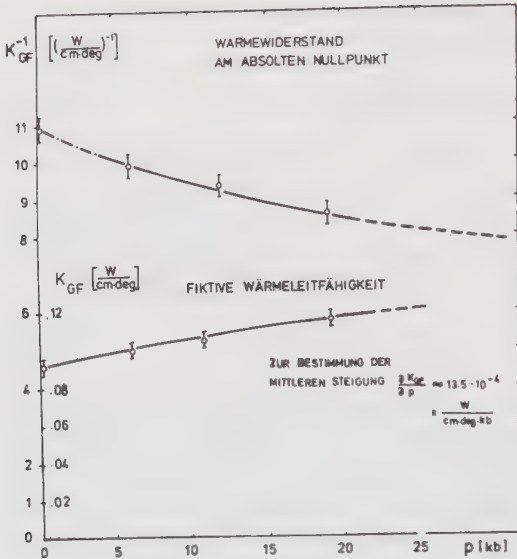


ABB. 10.5

Druck-Abhängigkeit des aus ABB. 10.1 durch Extrapolation erhältlichen Widerstandes K_{GF} bei $T=0$ K und sein Kehrwert, eine fiktive Wärmeleitfähigkeit K_{GF} , die nur durch Phonon-Steuerung an Kristall-Gitterfehlern (GF) definiert ist.

Für K_{GF} ergibt sich eine annähernd lineare Variation mit dem Druck p

Um unter diesen neuen Voraussetzungen (10.6e) und (10.7) mit der aus den Experimenten zu bestimmenden Größe $\partial K_{Ph} / \partial p$, die sich nur auf den Phononen-Anteil bezieht, vergleichen zu können, können die Beziehungen

$$K_{Ph}(p, T) = (b_K(p) \cdot T)^{-1} \quad (10.9a)$$

und

$$\frac{\partial K_{Ph}}{\partial p}(p, T) = K_{Ph}^2 \left(\frac{1}{K^2} \frac{\partial K}{\partial p} - \frac{1}{K_{GF}^2} \cdot \frac{\partial K_{GF}}{\partial p} \right) \quad (10.9b)$$

verwendet werden, die sich beide aus der Definition

$$K_{Ph} = (K^{-1} - K_{GF}^{-1})^{-1} \quad \text{ergeben.} \quad (10.10)$$

Die Werte für $\partial K_{GF} / \partial p$ können der ebenfalls in Abb. 10.5 dargestellten p -Variation der 'fiktiven' Wärmeleitfähigkeit K_{GF} als Steigung entnommen werden ('fiktiv' deshalb, weil die Kristall-Fehler ja selbst keine Phase bilden, sondern nur durch Störung einen Widerstand bewirken können; K_{GF} ist also nur eine Hilfsgröße zur formalen Auswertung). Werden alle Größen für $p=p_0=1$ bar - wie von der linearen Näherung verlangt - ausgewertet, so ergeben sich die in den unteren drei Zeilen der Tab. 10.2 eingetragenen Werte.

Die Verhältnisse haben sich gegenüber der pauschalen K -Verwer-

tung von oben deutlich geändert: Für alle angegebenen Temperaturen (berechnet bis 800 K, da ab dort die Abweichung vom linearen Verhalten einsetzt) stellt sich heraus, daß die Steigungen $(\partial K / \partial p)_{Ph}$ für den reinen Phononen-Anteil deutlich kleiner sind, als die pauschal gemessenen Steigungen $\partial K / \partial p$, die auch den Druckeffekt auf den durch sämtliche Gitterfehler bedingten Wärmewiderstand K_{GF}^{-1} beinhalten.

Hier liegen die experimentellen Werte unterhalb denen, die nach LAWSON zu erwarten sind, und sind weitaus weniger größer als diejenigen, die nach MOONEY und STEG berechnet worden sind:

$$\frac{\partial K_{Ph}}{\partial p} \exp \approx \frac{0.85}{1.4} \times \frac{\partial K_{Ph}}{\partial p} \frac{LAW}{MS} \quad (10.10)$$

Berücksichtigt man, daß die Ergebnisse der beiden theoretischen Beschreibungen sich selbst durch den Faktor 1.7 unterscheiden, so fügen sich diese experimentellen Ergebnisse zufriedenstellend in die theoretischen Vorhersagen ein.

Dies bedeutet also, daß die starke Variation mit dem Druck sämtlicher die Gitterstruktur störender Komponenten (oben genannt) die p-Abhängigkeit der Gesamt-Wärmeleitfähigkeit K der Probe deutlich beeinflusst. Folglich dürfte es etwa nur sehr schwer möglich sein, über thermische Messungen an Proben, die eine Porosität größer als ca 3-4% besitzen, Rückschlüsse auf elastische Größen zu machen, (auch ANDERSON et al. (1968) messen z.B. Ultraschall-Messungen an höher-perösen Proben keine Aussagekraft mehr zu). Denn selbst wenn nach KINGERY et al. (1954) die K-Werte auf Null-Porosität korrigiert würden, könnte nicht mehr mit einer genügend linearen Variation $K_{GF}(p)$ gerechnet werden - die Probe würde bei niederen Drucken weit stärker komprimiert als bei höheren Drucken -, was durch die Differenz in (10.9b) die zu berechnenden experimentellen $\partial K_{Ph} / \partial p$ -Werte empfindlich verfälschen würde.

Umgekehrt kann aufgrund des im interessierenden p-Bereich in guter Näherung linearen Verlaufs der $K_{GF}(p)$ -Kurve geschlossen werden, daß man mit thermischen Messungen an polykristallinen Proben, die nach dem Druck-Sinter-Verfahren (Kap. 9) auf Porositäten < 1-2% gebracht werden können, durchaus in der Lage ist, Aussagen über Größen zu machen, die das elastische Verhalten des Minerals beschreiben.

10.1.3 Spezifische Wärme $c_p(p, T)$

Um aufgrund der K- und D-Meßwerte zu Aussagen über die spezifische Wärme zu kommen, sind Kenntnisse über die Variation der Dichte ρ bei veränderlichen Zustandsgrößen p und T erforderlich. Da ρ nicht in situ bestimmt werden kann, ist man auf die folgenden Abschätzungen angewiesen:

10.1.3.1 Variation der Dichte ρ mit p und T

Um auf der Basis der bei Normal-Bedingungen (p_0, T_0) bestimmten Dichte $\rho_{00} = \rho(p_0, T_0) = 3.327 \text{ g/cm}^3$ die Werte bei hohen Drucken und Temperaturen berechnen zu können, wird $\rho(p, T)$ in eine Reihe bis zu Termen 2. Ordnung entwickelt,

$$\rho = \rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial T}_0 \delta T + \frac{\partial \rho}{\partial p}_0 \delta p + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial p^2}_0 \delta p^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2}_0 \delta T^2 + \frac{\partial^2 \rho}{\partial p \partial T}_0 \delta T \delta p, \quad (10.11)$$

woraus unmittelbar unter Verwendung der entsprechenden bekannten Definitionen für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten β und den isothermen Kompressionsmodul B_T die Beziehung

$$\frac{\rho(p, T)}{\rho_{00}} = 1 - (\beta_{00} + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial T}_{00} (T - T_0)) (T - T_0) + \frac{1}{B_{T00}} \left[1 - \frac{1}{2 \beta_{00}} \left(\frac{\partial B_T}{\partial p}_{00} p + 2 \frac{\partial B_T}{\partial T}_{00} (T - T_0) \right) \right] \cdot p \quad (10.12)$$

folgt. Sie gestattet, mit Hilfe der meist nur bei Normal-Bedingungen experimentell bestimmten, der Literatur entnehmbaren elastischen Größen und deren Ableitungen die Dichte zu berechnen.

Die Werte für den Kompressionsmodul B_T und dessen p - und T -Ableitungen können von KUMAZAWA et al. (1969) nach Tab. 10.2 (Olivin) entnommen werden. Mit den β_{00} - und $\partial \beta / \partial T_{00}$ -Werten dieser Autoren wird allerdings die thermische Ausdehnung zu hoch, was die direkten Messungen der Volumen-Ausdehnung bei höheren Temperaturen von SKINNER, KOZU et al. und RIGBA et al. (alle Handb. Phys. Const.) zeigen. Aus den in Abb. 10.6 für die Olivin-Mischreihe Fo-Fa dargestellten $\delta V/V_0$ -Kurven wird durch Interpolation für Fo₉₂ Fa₀₈ die thermische Ausdehnung bei Normal-Druck $\beta_0(T)$ ermittelt, die die Klammer im zweiten Summan-

den von (10.12) voll ersetzt und deren Variation mit der Temperatur in Abb. 10.7 wiedergegeben ist. Die durch Tangenten ermittelten Steigungen werden, wie weiter unten gezeigt, ein Maß für die Variation $c_p(p)$ sein.

Die Ergebnisse der so berechneten Dichte $\rho(p,T)$ sind in Abb. 10.8 dargestellt. Sie lassen erkennen, daß etwa bei 1500 K und 24 kb die thermische Volumenausdehnung den Kompressionseffekt durch äußeren Druck deutlich übertrifft.

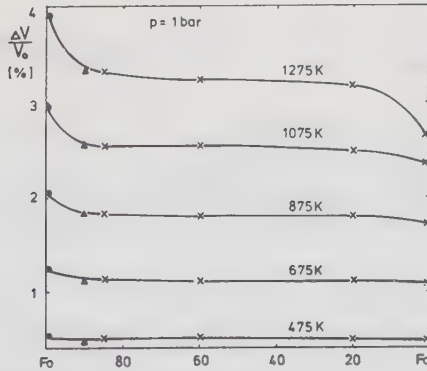


ABB. 10.6

Variation der thermischen Ausdehnung mit variierendem Fayalit-Gehalt, nach Messungen von SKINNER (●), KOZU et al. (▲) und RIGBA et al. (×) - (alle Handb. Phys. Const.)

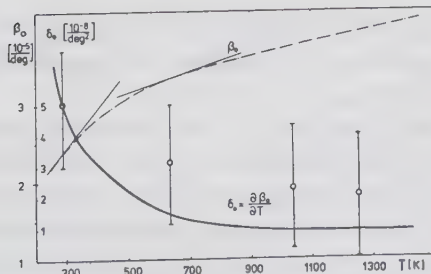


ABB. 10.7

Thermischer Ausdehnungskoeffizient β_0 bei Normal-Druck und seine Temperatur-Ableitung als Funktion der Temperatur. Meßwerte (○) sind nach (10.13 b) berechnet.

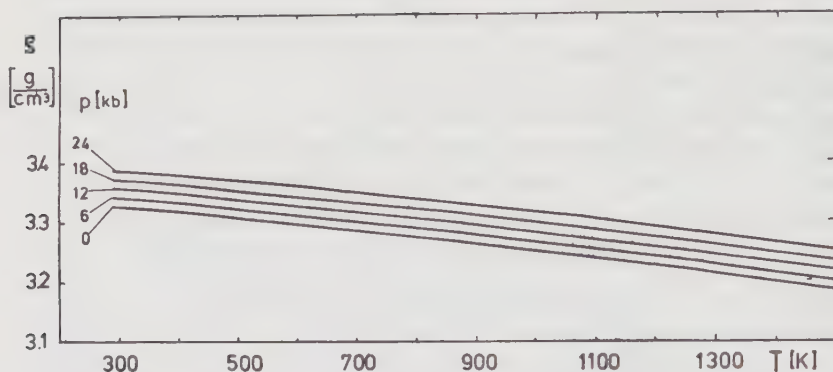


ABB. 10.8 Variation der nach (10.12) für Olivin $\text{Fe}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$ berechneten Dichte ρ mit der Temperatur T bei verschiedenen Drucken p . Den Berechnungen zugrunde liegen bekannte Daten über die thermische Ausdehnung und die Kompressibilität und deren Variationen mit p und T .

10.1.3.2 Variation der spezifischen Wärme mit der Temperatur

Die auf der Grundlage der gemessenen Leitfähigkeiten $D(p,T)$ und $K(p,T)$ und der berechneten Dichte $\rho(p,T)$ bestimmte Variation der spezifischen Wärme c_p mit der Temperatur ist in Abb. 10.9 dargestellt (einzelne Meßpunkte sind nicht eingetragen, da c_p schon den gemittelten $D(T)$ und $K(T)$ -Meß-Kurven entnommen ist; stattdessen ist der relative Fehler durch Balken angegeben).

Zum Vergleich finden sich daneben die zwei von ORR (1953) bei Normaldruck calorimetrisch bestimmten c_p -Kurven für synthetisierten Forsterit und Fayalit.

Die relativ gute Übereinstimmung der Meßergebnisse (innerhalb des angegebenen Meßfehlers) - die 6 kb p -Differenz spielen eine verschwindende Rolle, wie unten gezeigt wird - mit der Mg_2SiO_4 -Kurve ORR's und einer höchstwahrscheinlich nur sehr wenig davon abweichenden $\text{Fe}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$ -Kurve dürfen als ein Beweis der Güte und inneren Geschlossenheit der vorliegenden Meß-Methode angesehen werden.

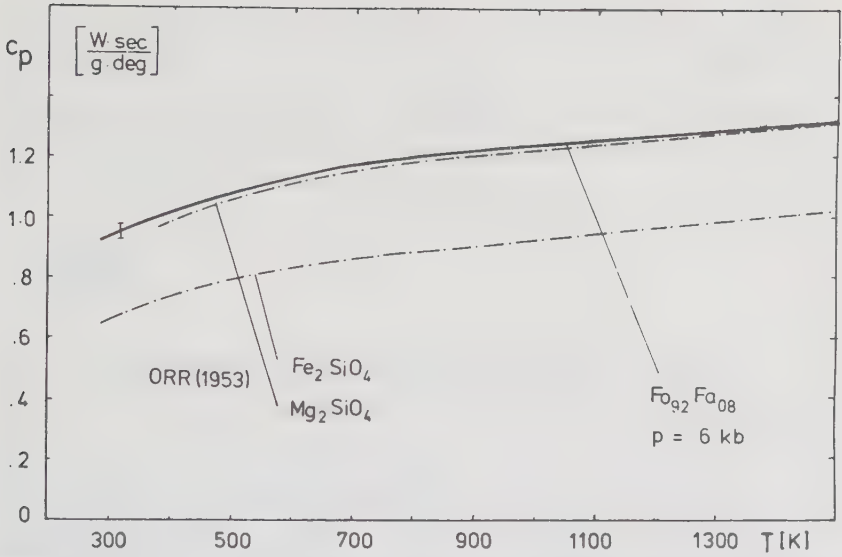


ABB. 10.9 Variation der spezifischen Wärme c_p bei konstantem Druck p mit variierender Temperatur T bei $p = 6 \text{ kb}$ für polykristallines $\text{Fe}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$. c_p ist dabei bestimmt aufgrund der Messungen beider thermischer Leitfähigkeiten (K, D) und der Berechnung der Dichte ρ bei variierenden Größen p und T . Zum Vergleich die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen von ORR.

10.1.3.3. Variation der spezifischen Wärme mit dem Druck

Die Druck-Abhängigkeit von c_p ist für einzelne feste Temperaturen in ABB. 10.10 wiedergegeben. Die spezifische Wärme fällt dabei mit wachsendem Druck ab. Dieser Abfall ist allerdings so schwach, daß diese Variation hier nur durch Geraden dargestellt werden kann. Die (mittleren) Steigungen $\partial c_p / \partial p$ dieser Variationen (Steigung der Geraden) sind deutlich von der Temperatur abhängig.

Da nun aufgrund der direkt aus der Existenz des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik zu schließenden Beziehung (MACKE, 1963)

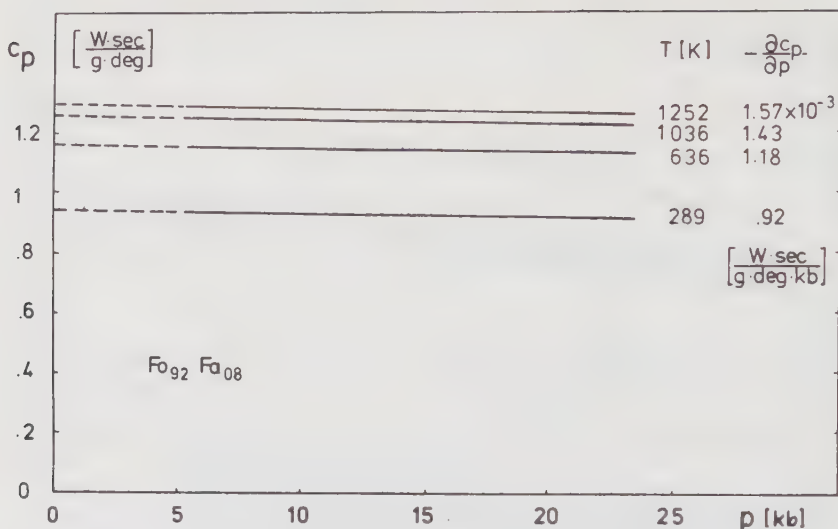


ABB. 10.10

Variation der spezifischen Wärme c_p bei konstantem Druck p mit variierendem p bei verschiedenen Temperaturen T für polykristallines $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$. c_p ist dabei bestimmt nach (2.9a) aufgrund der Messungen beider thermischen Leitfähigkeiten (K,D) und der Berechnung der Dichte ρ bei variierenden Zustandsgrößen p und T .

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{V}{T} \right)_p \quad (10.13a)$$

(H Enthalpie), oder

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{2T}{\rho} \delta \quad (10.13b)$$

diese Steigung mit der Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\delta = \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (10.13c)$$

verknüpft ist, ist hier eine weitere Möglichkeit gegeben die Meßergebnisse auf ihre innere Schlüssigkeit hin zu kontrollieren: Die mit (10.13b) bestimmten δ -Werte sind in Abb. 10.7 über der durch Differenziation der $\rho_0(T)$ -Kurve ermittelten $\delta_0(T)$ -Kurve eingezeichnet. Berücksichtigt man einerseits die

Äußerst geringen absoluten Variationen $\partial c / \partial p$ mit den unvermeidlich großen Unsicherheiten (Balken) und andererseits, daß die δ -Werte bei unterschiedlichen Mineralen sich z.T. um 10er-Potenzen unterscheiden, dann darf auch dieser Vergleich, gerade was den Temperatur-Trend betrifft, als Beweis für die Güte der Meß-Methode angesehen werden.

10.1.4 GRÜNEISEN-Parameter und DEBYE-Temperatur

In den Abschnitten 5.3 und 5.4 ist die Mehrdeutigkeit bei der Definition des GRÜNEISEN-Parameters γ und die Bedeutung der DEBYE-Temperatur θ besprochen worden. Da die Theorie der Wärmeleitfähigkeit ihre Ergebnisse mit Hilfe der beiden charakteristischen Parametern γ und θ ausdrückt, ist hier eine Möglichkeit gegeben, durch thermische Messungen Rückschlüsse darauf zu ziehen, in welcher Beziehung die einzelnen, verschieden definierten Größen stehen. Bis heute stehen dabei zur Verfügung die theoretischen Resultate für die Wärmeleitfähigkeit K von LEIBFRIED und SCHLÖMANN (1954) (LS), das von JULIAN (1965) (LSJ) korrigiert wurde, von ROUFOSSE und KLEMENS (1973) (RK) und von PARROT (1972) (PA), die sich nach (3.31) in der Form

$$K = F^{-1} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 \frac{\bar{m} \delta_V \theta_D^3}{\gamma^2 T} \quad (10.14)$$

zusammen angeben lassen ($\bar{m}$ mittlere Atommasse, δ_V mittleres Volumen pro Atom). Da sich die Faktoren F allerdings je nach Rechenmethode erheblich unterscheiden

$$\left. \begin{array}{l} F_{LSJ}^{-1} = 7.62 \\ F_{PA}^{-1} = 8.38 \\ F_{RK}^{-1} = 0.279 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Variations-Methode} \\ \text{Relaxations-Methode} \end{array} \quad (10.14a)$$

kann die Formel (10.14) nicht in Beziehungen verwendet werden, in die der Absolutwert von K eingeht, sondern sie läßt sich vielmehr dazu heranziehen. Über die p - und T -Variation der Wärmeleitfähigkeit Aussagen zu machen über das Verhalten der charakteristischen Größen γ und θ_D (s. Abschnitt 3.2.1.4)

10.1.4.1 Der GRÜNEISEN-Parameter

Zunächst wird die Druck-Abhängigkeit von K verwendet, um nach (5.18c) den durch (5.17b) definierten Parameter

$$\gamma_{\theta} = \frac{\partial \ln \theta_0}{\partial \ln \rho} \quad (10.15)$$

zu bestimmen. Mit den aufgrund der Daten von KUMAZAWA et al.

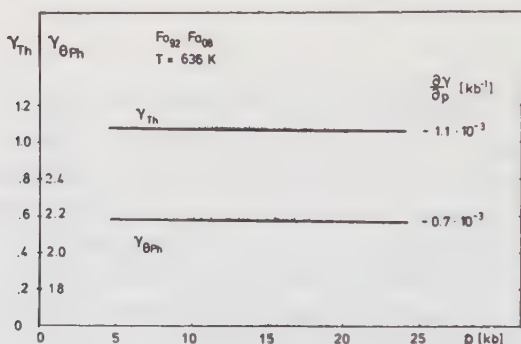


ABB 10.11 Druck-Abhängigkeit verschiedener definierter GRÜNEISEN-Parameter γ für polykristallinen $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$, aus thermischen Messungen bestimmt; γ_{Th} nach (5.14); γ_{Ph} nach (10.15) (nur Phonon-Phonon-Prozesse beachtet).

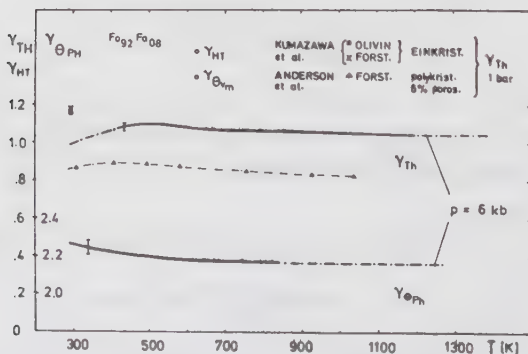


ABB. 10.12 Temperatur-Abhängigkeit der Parameter γ_{Th} und γ_{Ph} ebenfalls aus thermischen Messungen. Zum Vergleich die Ergebnisse anderer Autoren. γ_{Th} nach (10.10) definiert, γ_{Vm} nach (10.21).

(1965) berechneten $B_T(p,T)$ -Werten und den reinen Phononen-Anteilen K_{Ph} von (10.9a) ergeben sich die in den Abbn. 10.11 und 10.12 dargestellten Variationen $\gamma_{Ph}(p)$ und $\gamma_{Ph}(T)$.

Zum Vergleich hierzu ist der über (5.14) definierte Parameter γ_{Th} mit Hilfe des gemessenen Produktes $\mathcal{E} \cdot c_p(p,T) = \frac{K}{D}$ berechnet worden. Es zeigt sich dabei, daß zwar beide γ -Parameter gleichermaßen äußerst gering mit steigendem Druck abfallen (die berechneten Werte erlauben lediglich die Angabe einer mittleren Steigung), also in guter Näherung als "Konstanten" betrachtet werden dürfen, und daß beide Größen mit steigender Temperatur ($T > 450K$) in Richtung eines asymptotischen Wertes sinken, daß jedoch sich die Beträge deutlich um einen Faktor 2 unterscheiden:

$$\gamma_{Ph} \approx 2 \gamma_{Th} . \quad (10.16)$$

Dabei fügen sich die γ_{Th} -Werte gut in das von KUMAZAWA et al. (1969) und ANDERSON et al. (1968) abgesteckte Intervall zwischen den (bei Normaldruck berechneten) γ_{Th} -Werten für ein-kristallines und polykristallines, höher poröses Material. Auch sie finden ein leichtes, aber deutliches Abfallen, das mit steigender Temperatur wiederum geringer wird und ihr γ_{Th} somit ebenfalls einem asymptotischen Wert zuzustreben scheint.

Diese asymptotische Unabhängigkeit von der Temperatur läßt sich stets beobachten und kann durch das Hochtemperatur-Grenzverhalten des allgemeinen Parameters (5.13) erklärt werden. Denn dort sind es vor allem die Energieinhalte

$$\epsilon_{qj} = (\langle n_{qj} \rangle + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{qj} \quad (10.17a)$$

der einzelnen Gittermoden (q,j) , die über die starke T-Abhängigkeit der mittleren Besetzungszahlen

$$\langle n_{qj} \rangle = \left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (10.17b)$$

die γ -Variation mit veränderlichem T (nach BARRON, 1957, am größten für $T \approx \Theta/5$) bestimmen. Für hohe T-Werte, wenn alle Moden voll angeregt sind, geht dann (5.13) über in den Grenzwert

$$\gamma_{HT} = \frac{1}{3N} \sum_{qj} \gamma_{qj} , \quad (10.18)$$

wobei sich die Moden-GRÜNEISEN-Parameter γ_{qj} (5.9) als T-unabhängig erweisen (3N: Anzahl der erlaubten Moden), was in dieser Hinsicht die Anwendung quasi-harmonischer Modelle zur Beschreibung des Festkörpers rechtfertigt.

Die ungewichtete Summe (10.18) läßt sich nun leicht auswerten unter den Voraussetzungen, die mit dem DEBYE-sche Modell verbunden sind (Abschnitt 3.2131): Es kommen dann nämlich wegen

$$\omega_{qj} = v_j q \quad (10.19a)$$

mit den beiden Schallgeschwindigkeiten $v_j = v_p$ oder v_s nur noch die beiden verschiedenen Parameter (analog zu 5.12)

$$\gamma_p = \frac{1}{3} + \frac{2\mu v_p^2}{\partial \mu \partial \rho} \quad (10.19b)$$

in Betracht, sodaß (10.18) in der DEBYE-Näherung zu

$$\gamma_{HT} = \frac{1}{3} (\gamma_p + 2\gamma_s) \quad (10.10)$$

wird. Der für Normalbedingungen von KUMAZAWA et al. (1969) berechnete γ_{HTD} -Wert von 1.48 ($\gamma_p=1.88$, $\gamma_s=1.18$) ist zum Vergleich auf die p-T-Bedingungen in Abb. 10.12 korrigiert worden, ändert sich dabei jedoch nur um ca 1%.

Da nun γ_{HTD} von $\gamma_{Th}=1.08$ (bzw. 1.15 von KUMAZAWA) zwar nicht erheblich, aber doch deutlich nach oben hin abweicht, muß geschlossen werden, daß die Voraussetzungen der DEBYE-Näherung (zumindest zur Berechnung des GRÜNEISEN-Parameters) die realen Verhältnisse zu sehr ignorieren: Neben den Moden der nicht-dispersen Äste (10.19a) (s. Abb. 3.2a und b), die durch die beiden Schallgeschwindigkeiten festgelegt werden, spielen beim komplizierten Gitter des Olivins auch die dispersen Teile der Äste des Frequenzspektrums sicher insofern eine Rolle, als zugehörige kleinere Moden-Parameter γ_{qj} den Wert der Summe (10.18) reduzieren. (Dazu ist nur notwendig, daß die Druck-Abhängigkeit der zu den Moden gehörenden Phasengeschwindigkeit kleiner ist als diejenige der mittleren Schallgeschwindigkeit v_m). Außerdem zeigt sich zwar das Gitter im rein elastischen Gebiet langer Wellen (Schallwellen) annähernd isotrop, für kleinere Wellenlängen ist jedoch im allgemeinen die Modenfrequenz ω_{qj} von der q-Richtung abhängig.

Daß also erst recht $\gamma_{\Theta Ph}$, das die p-Variation einer Frequenz beschreiben soll, die sich ganz am Ende des dispersen Teiles des Spektrums befindet, nach (10.16) von γ_{Th} abweicht,

mag aus diesen Gründen verständlich werden. - Allerdings ist mit diesen Argumenten nicht zu erklären, weshalb der ebenfalls in Abb. 10.12 eingetragene, aus rein elastischen Daten über die p-Variation von ν_m bestimmte Parameter

$$\gamma_{\Theta \nu_m} = \frac{1}{3} + \frac{\partial \ln \nu_m}{\partial \ln \rho} \quad (10.21)$$

bei 636 K und 6 kb mit einem Wert von 1.37 um 37% kleiner ist als der aus dem Leitfähigkeits-Experimenten bestimmte Parameter

$\gamma_{\Theta \rho_h}$; oder umgekehrt gefragt, da ja $\gamma_{\Theta \nu_m}$ die Variation der DEBYE-Temperatur Θ_D sicherlich richtig über den direkten Zusammenhang (3.14) beschreibt, weshalb $\gamma_{\Theta \rho_h}$ um den Faktor 1.6 größer ist.

Eine mögliche Erklärung kann folgendermaßen lauten: Aufgrund der Dispersion des Spektrums $\omega^j(q)$ (in Abb. 3.2 schematisch dargestellt) rücken die beiden Maxima der Zustandsdichten Z_p und Z_s entgegen dem DEBYE-Modell nach kleineren Frequenzen, die reale Zustandsdichte kann sehr oft durch einen von Θ_D abweichenden effektiven Θ_D -Wert ($\Theta_{D \text{ eff}}$) innerhalb einer Modell-Zustandsdichte

$$Z_H \sim \frac{\omega^2}{\omega_{D \text{ eff}}^3} \quad \omega \leq \omega_{D \text{ eff}} \quad (10.22)$$

ersatzweise beschrieben werden. (Diese Abweichung ist z.B. der Grund dafür, daß in vielen Gittern ein Abfallen von Θ_D mit steigender Temperatur durch Verfolgung der Variation der spezifischen Wärme $c_p = f\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ festgestellt werden kann). Nun ist die Gitterdynamik, die die Wärmeleitfähigkeit berechnet, keineswegs speziell an die durch (3.14 und 15) mit Hilfe elastischer Größen definierte DEBYE-Frequenz ω_D gebunden, sondern kann zur Auswertung der Summe über alle Moden generell die "anpassungsfähige" Zustandsdichte (10.22) benutzen. Der grundlegenden Arbeit von LEIBFRIED und SCHLÖMANN (1954) ist nämlich zu entnehmen, daß die über die Federkonstante f (=2. Ableitung von ϕ nach $|u|$ in (5.4)) eingeführte DEBYE-Temperatur

$$\Theta_D \sim \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (10.22a)$$

($\bar{m}$ mittlere Atommasse) nach LEIBFRIED et al. (1953) im noch allgemeiner gültigen Fall durch einen effektiven Wert

$\Theta_{D \text{ eff}} = \frac{4}{\kappa_a} \omega_{D \text{ eff}}$ ersetzt werden darf, wenn nur statt Z_D die Zustandssumme (10.22) verwendet wird. Und selbstverständlich setzen sich solchermaßen veränderte Verhältnisse nach (10.15) konsistent bis zum hier interessierenden Parameter γ_Θ fort, der als phänomenologische Größe zur Ersetzung der atomistischen Anharmonizitätskonstanten g (3. Ableitung von ϕ nach $|\kappa|$ in (5.4)) eingeführt wird.

Diese Flexibilität erhält den mit dem DEBYE-Modell verbundenen Näherungen bis heute eine unübersehbare Attraktivität. Im allgemeinen Fall ist also eine Abweichung der beiden Größen Θ_D , definiert über die elastischen Konstanten (3.14 und 15), und $\Theta_{D \text{ eff}}$, definiert über das Resultat für die Wärmeleitfähigkeit (10.14), anzunehmen und es läßt sich dann ähnlich wie oben argumentieren: innerhalb der dispersen Teile, die $\Theta_{D \text{ eff}}$ mit festlegen, können durchaus Phasengeschwindigkeiten mit hoher p -Abhängigkeit die diskutierte Differenz

$$\gamma_{\Theta_{Ph}} - \gamma_{\Theta_{Vm}} = .81 \text{ verursachen.}$$

Somit wäre also $\gamma_{\Theta_{Ph}}$ als Maß für die Variation der effektiven DEBYE-Temperatur mit dem Druck zu sehen, d.h. während $\gamma_{\Theta_{Vm}}$ lediglich die anharmonische Reaktion des elastischen Teils des Frequenzspektrums über die Druck-Abhängigkeit der beiden Schallwellen wiedergibt, drückt die mit $\gamma_{\Theta_{Ph}}$ beschriebene p -Abhängigkeit der effektiven DEBYE-Temperatur die Reaktion des gesamten Spektrums auf Volumenänderungen aus. Diese Erklärung wird durch die Ergebnisse im nächsten Abschnitt noch gestützt.

10.1.4.2 Die DEBYE-Temperatur Θ_D

Nach den obigen Ausführungen ist klar, daß sich sämtliche aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmte DEBYE-Temperaturen als effektive Werte $\Theta_{D \text{ eff}} = \Theta$ verstehen (der Übersichtlichkeit halber sind die Indizes weggelassen worden).

Mit den zuvor aus der p -Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit K bestimmten $\gamma_{\Theta_{Ph}}$ -Werten, die ja wegen (3.11) unabhängig vom Betrag von K sind, lassen sich nun in Abhängigkeit der Konstanten F aus (10.14) die Θ -Werte abschätzen und vor allem ihre Variationen mit p und T berechnen. Die Ergebnisse sind

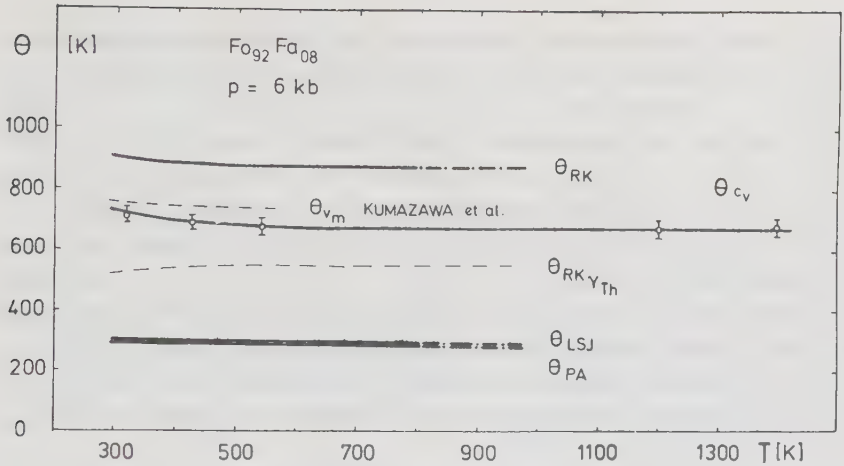


ABB. 10.13

Über Messungen der thermischen Leitfähigkeiten gefundene Variation der DERBYE-Temperatur Θ mit der Temperatur T nach (10.14) und nach (10.23). Die großen Differenzen im Betrag von Θ ergeben sich aus (10.14a): LSJ LEIBFRIED, SCHLÖMANN und JULIAN; RK ROUFOSSE und KLEMENS; PA PARROT. Θ_{vm} aus elastischen Daten, Θ_{cv} aus der spezifischen Wärme nach (10.23).

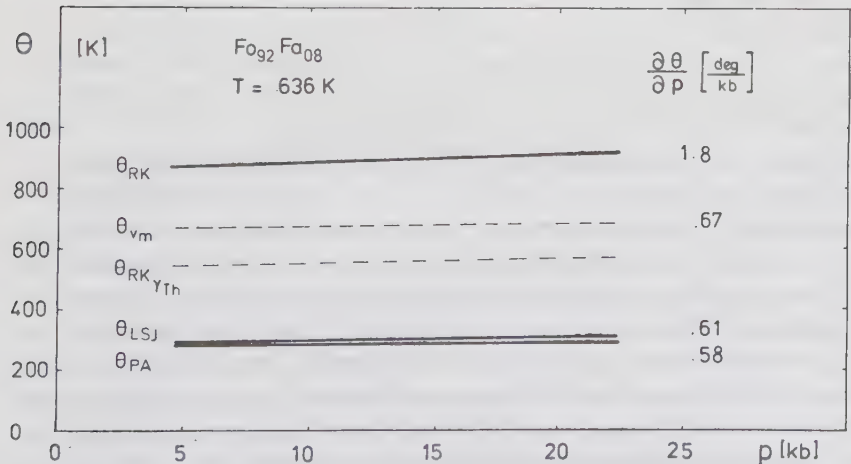


ABB. 10.14

Druck-Abhängigkeit verschieden definierter DERBYE-Temperaturen Θ (s. ABB. 10.13) aus Messungen der thermischen Leitfähigkeiten K und D und aus Berechnungen mit elastischen Daten (Θ_{vm})

in den Abbn. 10.13 und 10.14 dargestellt. (Fußnoten beziehen sich auf die Konstanten F und die zur Berechnung verwendeten Größen).

Unabhängig von den Konstanten F stellt sich heraus, daß Θ mit steigendem T auf einen asymptotischen Wert abfällt, was auch aufgrund der mit elastischen Daten von KUMAZAWA et al. (1969) im Bereich gemäßiger Temperaturen berechenbaren Variationen bestätigt wird.

Die größte Bestätigung für ein Abfallen von Θ mit der Temperatur auf einen asymptotischen Wert liefert die Variation der spezifischen Wärme $c_v(T)$. Denn aus ihr läßt sich für den Fall der DEBYE-Näherung aufgrund der asymptotischen bekannten Formel (3.17)(BORN et al. 1968)

$$c_v = c_{v\infty} \left(1 - \frac{1}{20} \frac{\Theta^2}{T^2} + \dots \right) \quad (10.23)$$

wo $c_{v\infty} = c_v(T \rightarrow \infty)$, umgekehrt das effektive $\Theta(T)$ berechnen. Dabei ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v aus den $c_p(p,T)$ -Ergebnissen bei Beachtung der in sehr guter Näherung erfüllten Relation

$$c_v \approx c_p \left(1 - \gamma_{Th} \cdot \beta T \right) \quad (10.23a)$$

bestimmt worden.

Dieses Abfallen von Θ mit der Temperatur, und die deutlich kleineren Werte als diejenigen, die mit den elastischen Daten bestimmt worden sind (Θ_{vm}), fügt sich in das bei der Erklärung der Differenz $\gamma_{\Theta Ph} - \gamma_{\Theta vm}$ entworfene Bild.

Alternativ zur Berechnung von Θ mit $\gamma_{\Theta Ph}$ -Werten ist auch der aus der thermodynamischen Relation (5.14) bestimmte GRÜNEISEN-Parameter γ_{Th} verwendet worden, der ja nur etwa halb so groß ist, wie $\gamma_{\Theta Ph}$. Neben einem Ansteigen der gefundenen Θ -Werte mit wachsender Temperatur für $T < 450$ K ist vor allen Dingen folgendes zu bemerken. Nimmt man berechtigterweise an, daß für die Olivin-Struktur der Faktor F zwischen den durch die beiden Methoden erhaltenen extremen Werten (10.14a) liegt, so fällt das mit γ_{Th} berechnete Θ wohl zu klein aus. Dies haben auch schon STEIGMEIER et al. (1966) an Diamant und Zinkblende festgestellt, wo $\gamma_{Th} \approx 0.65$ ist. Mit ihrem Vorschlag, daß anstatt γ_{Th} vielmehr $\gamma_{Th} + 1/2$, also ungefähr $2\gamma_{Th}$ in die

Wärmeleitformel einzusetzen sei, nehmen sie gewissermaßen das hier für Olivin anzunehmende Ergebnis vorweg, daß anstatt mit χ_{Th}^* vielmehr mit $2\chi_{Th}^* \approx \chi_{\Theta_{Ph}}^*$ die richtige DEBYE-Temperatur aus der Wärmeleitfähigkeit zu errechnen ist.

Die Variationen der einzelnen verschieden berechneten Θ mit steigendem Druck gehen alle in dieselbe Richtung. Θ steigt mit p an. Selbstverständlich sind die in Abb. 10.14 angegebenen Steigungen (außer derjenigen von Θ_{vm}) zu dem verwendeten Faktor F proportional und besitzen somit ebenso wie die Absolutwerte der mit der Wärmeleitfähigkeit bestimmten Θ lediglich eingrenzenden Wert.

10.1.5 Ursachen für das Anwachsen der thermischen Leitfähigkeiten bei sehr hohen Temperaturen

Nach der Theorie der Phonon-Wärmeleitung sinkt die thermische Leitfähigkeit umgekehrt proportional zur Temperatur. Wie in Kap. 3 beschrieben, kommen als weitere mögliche Beiträge zum Wärmetransport die Exzitonen-Leitung, die Leitung durch freie elektronische Ladungsträger oder durch ambipolare Ladungs-Verbände (gemeinsame Elektron-Loch-Wanderung) und die Leitung thermischer Photonen in Frage.

In jüngerer Zeit sind eine Reihe von Vermutungen, Prognosen und Abschätzungen in der Literatur über die Variation der Wärmeleitfähigkeit im oberen und auch unteren Erdmantel

gemacht worden, die z.T. spekulativen Charakter angenommen haben. Sie alle basieren auf experimentellen Befunden der Absorptionsspektren von Olivinen und der Festkörper-physikalischen Interpretationen. Es erscheint deshalb notwendig, zunächst das Absorptions-Spektrum von Olivin zu diskutieren. Dabei gestatten die neuesten Arbeiten, aufgrund ihrer detaillierten Untersuchungen und z.T. ergänzenden Zusatzexperimenten ein wohl richtiges Bild von den physikalischen Vorgängen zu entwerfen, die für das Zustandekommen der Spektren und auch der Wärmeleitungsbeiträge verantwortlich sind. Um die erwähnten z.T. divergierenden, spekulativen Aussagen über den Wärmetransport im Erdmantel entkräften zu können, soll zusätzlich auf die falschen Interpretationen früherer Messungen der Absorptionsspektren von Olivin in Kürze eingegangen werden.

10.1.5.1 Interpretation des Absorptions-Spektrums des Olivins vom IR bis zum UV unter dem besonderen Aspekt der Identifizierung derjenigen Vorgänge, die als Mechanismen des Wärmetransports eine Rolle spielen

Eine Montage zeigt in Abb. 10.15 die Ergebnisse mehrerer Absorptions-Untersuchungen. Sie fasst halb quantitativ (die Höhen der einzelnen Absorptions-Bänder sind nicht maßstabsgetreu wiedergegeben), die gemeinsamen Resultate folgender Autoren zusammen: CLARK (1957a), FUKAO et al. (1968), SHANKLAND (1970), ARONSON et al. (1970) und BURNS (1970) haben ihre Experimente vom IR bis ins nahe UV (3-4eV) gemacht, NITSAN und SHANKLAND (1976) berichten über den Energiebereich 4-14 eV. Sowohl einkristalline als auch polykristalline Fayalit-haltige Olivinproben sind von diesen Autoren im Transmissions- oder Reflexions-Verfahren mit Hilfe polarisierten oder unpolarisierten Lichts untersucht worden. WEEKS et al. (1974) schließlich geben mit ihren Ergebnissen an synthetischem Forsterit im Bereich 1 eV-7.5 eV Auskunft über die Absorptionsverhältnisse im Olivin.

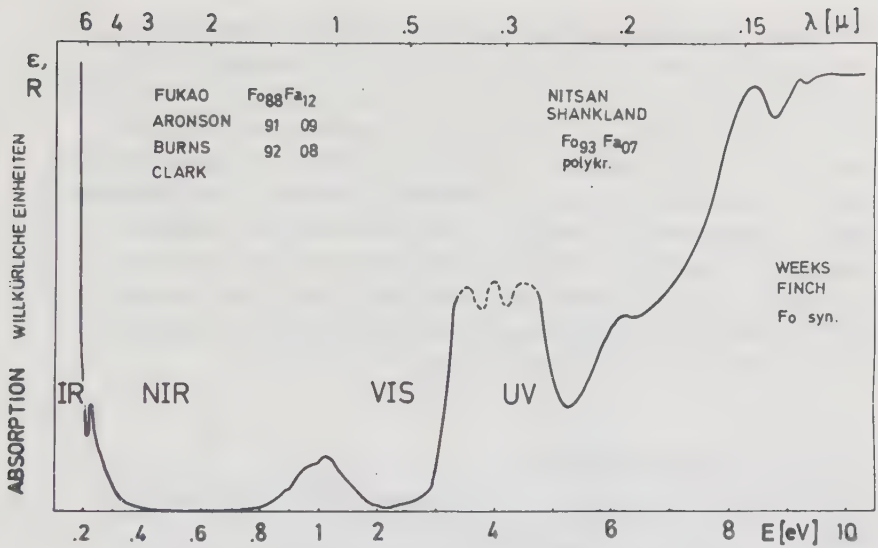


ABB. 10.15 Montage des Absorptions-Spektrums von Olivin (mit etwa 10% Fayalit) aufgrund optischer Untersuchungen mehrerer Autoren in verschiedenen Energie-Bereichen.

10.1.5.1.1 Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband

Nach NITSAN und SHANKLAND (1976) wird das Absorptionsspektrum von Silikaten wie Olivinen, Pyroxenen, Spinell und Granaten bestimmt durch eine Energielücke $E_g = 7,5\text{eV} - 9,5\text{eV}$ zwischen Valenz- und Leitungsband.

Die Absorptionskante des Leitungsbandes bei Forsterit liegt bei $8,8\text{eV}$ und sinkt innerhalb der Olivin-Reihe bis zu $7,8\text{eV}$ für Fayalit. Diese Interpretation ihrer Reflexionspektren steht im Einklang mit früheren Photoleitfähigkeitsmessungen an Forsterit (NITSAN und SHANKLAND, 1971) und werden gestützt durch die Ergebnisse ihrer detaillierten Überlegungen über die Bindungszustände, die die Größe der Energielücke von Forsterit ($E_{g_{\text{Fo}}}$) ableiten aus den bekannten Bindungsenergien der konstituierenden Einfach-Oxide MgO und SiO_2 . Durch Betrachtung der Bindungszustände $2p$ - sie bilden das Valenzband - und der Antibindungszustände $\text{Mg}3s$ - sie bilden das Leitungsband - der $(\text{MgO}_6)^{10-}$ Cluster sowohl in MgO als auch im Misch-Oxid Mg_2SiO_4 , wo die Si-O-

Bindungen die Mg-O-Bindungen beeinflussen, können die Autoren erklären, weshalb die beobachtete Energielücke von Forsterit etwas größer ausfällt als diejenige von MgO mit 7.8eV. Weiterhin findet die Interpretation, daß mit $E_g = 7.8 - 8.8\text{eV}$ tatsächlich die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband der Olivine vorliegt, dadurch Unterstützung, daß die beobachtete Variation der Energielücke innerhalb der Mg,Fe-Mischreihe der Olivine durch die Überlagerung der Antibindungszustände $\text{Mg}3s$ und $\text{Fe}4s$ der verschiedenen Kation-Sauerstoff-Bindungen auf den nahezu äquivalenten Gitterplätzen erklärt werden kann.

10.1.5.1.2 Exzitonen-Peak

Im Sinne der vorliegenden Arbeit von großer Bedeutung ist weiterhin folgende Identifizierung:

Unmittelbar unterhalb ($\approx 0.1 - 0.2\text{eV}$) der Leitungsbandkante tritt in Olivin ein stark ausgeprägter Peak auf (8.4eV für polykristallinen $\text{Fe}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}$), der nach NITSAN und SHANKLAND durch ein Interband-Exziton erzeugt wird, das mit der s-p-Lücke von Forsterit verbunden ist. Nahegelegt wird diese Interpretation des Peaks durch Vergleiche mit den Spektren der Einfach-Oxide MgO und SiO_2 , bei denen ein ähnlich strukturierter Peak unmittelbar unter der Leitungsbandkante einem Exziton zugeordnet werden kann. Neben dieser Analogie wird die Interpretation außerdem gestützt 1. durch die relative Stärke und Schärfe des Peaks, 2. durch seine Verbreiterung bei steigender Temperatur und 3. durch die Abwesenheit eines entsprechenden Peaks im Photosensitivitätsspektrum des Olivins.

Schließlich ist zu erwähnen, daß aufgrund der Veränderungen von Lage und Gestalt des Peaks bei Variation des $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnisses innerhalb der Olivin-Reihe mit Berechtigung angenommen werden kann, daß das s-p-Exziton eher delokalisiert ist, d.h. ein WANNIER-Exziton vorliegt, dessen räumlicher Anregungsbereich mehrere $(\text{MgO}_6)^{10-}$ - und $(\text{FeO}_6)^{10-}$ -Cluster umfaßt, als daß etwa zwei getrennte, lokalisierte Mg-O- und Fe-O-FRENKEL-Exzitonen auftreten.

10.1.5.1.3 Mit Fe^{2+} verbundene Absorptionsvorgänge

Während Forsterit vom oben beschriebenen Exziton-Peak bis

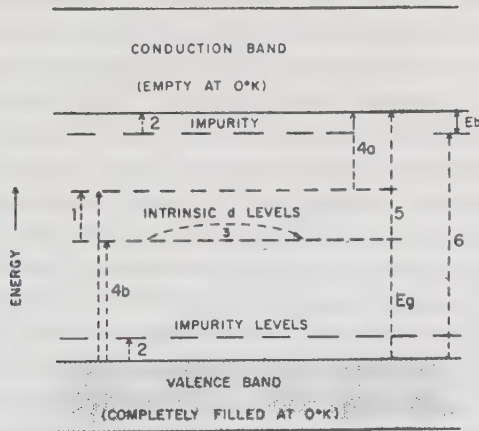


ABB. 10.16 Schematisierte Elektronen-Energie-Struktur in Übergangs-Metalle (z.B. Fe) enthaltendem Olivin nach NITSAN und SHANKLAND (1976). Die mit Pfeilen versehenen gestrichelten Linien symbolisieren die folgenden elektronischen Übergänge: 1. Kristallfeld-Übergänge; 2. Übergänge zwischen Bändern und Störstellen-Niveaus; 3. Übergänge zwischen d-Zuständen, die in verschiedenen Übergangsmetall-Atomen lokalisiert sind; 4. Übergänge zwischen den weiten Bändern und Kristallgitter-eigenen (intrinsic) lokalisierten Zuständen; 5. Valenzband-Leitungsband-Übergänge; 6. Interband-Exziton-Übergang. E_b Bindungsenergie des Exzitons.

zu Energien des IR sich als für Photonen durchlässig erweist, tauchen bei Olivinen mit wachsendem Fe^{2+} -Gehalt in zunehmendem Maße weitere Absorptions-Peaks auf, so etwa, wie sie in Abb. 10.15 (bezüglich der Ordinate qualitativ) schematisiert dargestellt sind.

Das Absorptionsspektrum wird bestimmt durch drei mehr oder weniger breite Energiebänder bei etwa 6.5eV, 3-5eV und 1.1eV. Zur Verdeutlichung der physikalischen Vorgänge, die in der Literatur als Ursachen dieser Energiebänder angesehen werden, soll die (von NITSAN und SHANKLAND vorgeschlagene) Abb. 10.16 dienen, in der schematisch die elektronische Energie-Struktur in isolierenden, Übergangs-

metalle enthaltenden Silikaten skizziert sind.

1. 6.5 eV-Energie-Band

Zusammen mit der niederenergetischen Flanke des Exzitonen-Peaks überdecken die breiten Flanken der durch starke Absorption hervorgerufenen 6.5eV-Bandes den bei Forsterit beobachtbaren Durchlässigkeits-Bereich unterhalb der Leitungsbandkante. Durch Berechnung der für die energetischen Übergänge erforderlichen Oszillatorstärken, durch Betrachtung der Intensitäten Paritäts-verbotener Übergänge und durch Berücksichtigung der spektralen Struktur-Veränderungen, die sich durch Variation des $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnisses einstellen, können NITSAN und SHANKLAND glaubhaft machen, daß das 6.5eV-Band nicht etwa durch Oxidations-Defekte über Fe_2O_3 (systemfremde Übergänge (extrinsic)) - wie zunächst von DUBA et al. (1973) vermutet -, durch Kristallfeld-Aufspaltung ermöglichte Übergänge oder etwa durch solche über Verunreinigungen zustande kommt, sondern mit elektronischen Übergängen im Fe^{2+} in Verbindung gebracht werden muß. Nach obigen Autoren kommen als solche systemeigenen (intrinsic) Übergänge nur die in Abb. 10.16 mit 4a und 4b bezeichneten Übergänge vom lokalisierten 3d-Zustand des Übergangsmetalls zum Leitungsband ($d^6 \rightarrow d^5 + s$) bzw. vom Valenzband zum d-Niveau ($p^6 d + d^6 \rightarrow p^5 + d^7$) in Frage, wobei sich bis heute noch kein eindeutiger Hinweis ergeben hat, welcher der beiden Mechanismen der dominante ist. Gleichermäßen für beide Vorgänge jedenfalls ergibt sich als Konsequenz die Erzeugung von beweglichen Ladungsträgern (Elektron im Leitungsband bzw. Loch im Valenzband), die zur elektrischen und zur thermischen Leitfähigkeit beitragen. Die Abwesenheit einer mit dem 6.5eV-Band verbundenen starken Photoleitfähigkeit allerdings, was bedeutet, daß sich die elektrische Leitfähigkeit aufgrund dieser Mechanismen nicht wesentlich erhöht, wird durch die Annahme erklärt, daß die ionisierten Zentren, die nach den Übergängen entstehen, zugleich als effektive Fallen oder Rekombinations-Zentren für die photo-angeregten Band-Ladungsträger wirken. Dadurch wird die Beweglichkeit der durch die Interband-Übergänge erzeugten freien Ladungsträger erheblich reduziert.

2. 3-5eV-Energie-Band

Die ebenfalls starken Absorptionen im Energiebereich 3-5eV (nahes UV) werden Kristallfeld-Übergängen und 'Ladungs-Übergangs'-Anregungen zugeschrieben. Unter letzterem Begriff werden Übergänge in Fe-Ionen weit größerer Oszillatorstärke aber geringer Lokalisierbarkeit als bei den Kristallfeld-Übergängen zusammengefaßt (WEEKS et al., 1974). Als Ursachen für diese letzteren Absorptionen im nahen UV kommen in Frage, nach SHANKLAND (1969) und PITT et al. (1970) Oxidations-Defekte, nach CLARK (1959) Anregungen von einem Sauerstoff-Atom in das d-Niveau des Fe^{2+} , und nach BURNS (1970) Elektronen-Übergänge zwischen benachbarten Fe-Ionen. Hier wichtig ist die Tatsache, daß bei allen diesen Vorgängen keine leicht beweglichen, freie Ladungsträger erzeugt werden. In Abb. 10.16 sind schematisch eingezeichnet die Kristallfeld-Übergänge (1) und Elektronen-Übergänge zwischen benachbarten Fe-Ionen auf lokalisierten d-Niveaus (3).

3. 1.1eV-Energie-Band

Die Gruppe pleochroischer Absorptions-Bänder, die im Energiebereich 0.9-1.5eV das Spektrum von Fe-tragenden Olivinen bestimmt, liefert ein ebenfalls gutes Beispiel für eine zuverlässige Interpretation der beobachteten Vorgänge. Eine sichere Identifizierung der ursächlichen physikalischen Mechanismen ist hier besonders wichtig, da die Strahlungs-Intensität der thermischen Photonen in diesem Energie-Bereich für hohe Temperaturen vergleichsweise große Werte erreicht (Abb. 3.3) und damit in nicht unerheblichem Ausmaße mit dem Kristall-Gitter und dessen atomaren Systemen wechselwirkt.

BURNS (1970) kann die gesamte 1.1eV-Absorptions-Struktur, die er mit Hilfe seiner Transmissions-Messungen mit polarisiertem Licht erhält, über eine GAUSS'sche Kurven-Analyse in drei sich überlappende Absorptions-Bänder auflösen. Durch Beobachtung von Lage und Halbwertsbreite der Absorptions-Bänder bei variierendem $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis innerhalb der Olivin-Reihe und unter Berücksichtigung von SANTORO et al.'s (1966) Messungen der magnetischen Suszeptibilität an Fayalit, nach denen die Fe^{2+} -Ionen in der

Olivin-Struktur die Hoch-Spin-Konfigurationen $(t_{2g})^4(e_g)^2$ mit 4 ungepaarten Elektronen im Grundzustand besitzen, gelingt es BURNS, glaubhaft zu zeigen, daß die einzelnen Bänder verschiedenen Kristallfeld-Übergängen zuzuordnen sind. Diese Kristallfeld-Übergänge ergeben sich energetisch in guter Genauigkeit aus den angeregten Zuständen der Fe^{2+} -Ionen, die durch die verschieden verzerrten Oktaeder-Symmetrien der $(FeO_6)^{10}$ -Cluster auf den M(1)- und M(2)-Plätzen (Abb. 9.2) unterschiedliche Kristallfeld-Aufspaltung erfahren.

Eine im Zusammenhang mit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit wichtige Erkenntnis geht ebenfalls auf die Beobachtungen von BURNS (1970) zurück. Da für den gesamten Variationsbereich von 0.02 bis 99 Molprozent Fayalit innerhalb der Olivin-Reihe keine erhebliche Verbreiterung der Kristallfeld-Absorptions-Bänder festzustellen ist, muß geschlossen werden, daß die 3d-Zustände der Fe^{2+} -Ionen innerhalb der Reihe $Fe_{0.02}-Fe_{100}$ diskret bleiben. Das bedeutet, die 3d-Wellenfunktionen benachbarter Fe^{2+} -Ionen überlappen so vernachlässigbar wenig, daß die 3d-Zustände lokalisierte, Atom-ähnliche Funktionen bleiben und damit kein weites (über dem Kristall ausgedehntes) Energieband mit leicht beweglichen Ladungsträgern entstehen kann. Als Ladungstransport-Mechanismus bleibt hier nur das 'Elektronen-Hopping' von Fe^{2+} -Ion zu Fe^{3+} (Übergänge (3) in Abb. 10.16) mit zwar mit der Temperatur exponentiell ansteigender aber insgesamt weitaus geringerer Beweglichkeit als derjenigen die die durch Interband-Übergänge (1) und (2) erzeugten Ladungsträger besitzen.

(Diese Vorstellungen von der 3d-Lokalisierung finden auch Unterstützung durch die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Olivinen. Nach SANTORO et al. (1966) beträgt die Néel-Temperatur von reinem Fayalit ca 65K, was gering-wertige Austausch-Integrale zwischen den 3d-Zuständen, d.h. sehr geringes Überlappen dieser Zustände benachbarter Fe^{2+} -Ionen nahelegt).

10.1.5.1.4 Absorptions-Bänder durch Störstellen

Das in Abb. 10.15 dargestellte Absorptions-Band bei ca $5.7\mu \hat{=} 0.22\text{eV}$ haben sowohl FUKAO et al. (1968) als auch ARONSON et al. (1970) bei ihren Transmission-Spektren an Olivinen feststellen können. Da allerdings die Stärke dieser Absorption bei FUKAO et al. wesentlich größer ist als bei ARONSON et al., und da die Ergebnisse letzterer Autoren auch bei 0.36eV und 0.31eV, und die Olivin-Spektren CLARK's (1957a) auch bei 0.31eV und 0.4eV schwache Absorptions-Strukturen zeigen, kann berechtigt davon ausgegangen werden, daß die für diese Absorptions-Bänder verantwortlichen Vorgänge nicht system-eigenen Charakters (intrinsic) sind.

Sehr oft sind Absorptionen mit derart kleinen Energiebeträgen mit Verunreinigungen, d.h. Störstellen verbunden. Diese Interpretation wird gestützt durch die Ergebnisse der Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit der Olivine.

SCHOBBER (1970) kann seine Messungen mit einer ganzen Reihe von Aktivierungsenergien in Verbindung bringen, die alle im Bereich 0.2eV-1eV liegen. Wie unten in Abschnitt 10.1.5.3 eingehender diskutiert, handelt es sich bei dieser Störstellen-Leitung aber zumindest im Temperaturbereich $< 900\text{K}$ nicht etwa um mit Übergängen zwischen Donator-Niveaus und Leitungsband bzw. Akzeptor-Niveaus und Valenzband verbundene Mechanismen ((2) in Abb. 10.16), sondern um Ladungstransport-Vorgänge weit geringerer Beweglichkeit, wie das 'Elektronen-hopping' zwischen den 3d-Niveaus benachbarter ungleich ionisierter Fe-Ionen (3).

10.1.5.1.6 CLARK's (1957a) fehlerhafte versuchsweise Interpretation seines Olivin-Spektrums

CLARK (1957a) hat den Absorptionskoeffizienten von Olivin im Energie-Bereich von 0.3eV bis ca 4eV untersucht und bei etwa 3.6eV eine stark einsetzende Absorption im UV gefunden. Während viele der oben erwähnten Autoren dieses Phänomen lediglich mit 'UV-Absorptionskante' bezeichnen, geht CLARK darüber hinaus, indem er 3.6eV ohne weitere Hinweise als Leitungsband-Kante interpretiert, die ja nach neueren Erkenntnissen zwischen 7.8 und 8.8eV bei Olivinen liegt. Seine

darauf aufbauenden Erwägungen, die die äußerst schwach ausgeprägten Absorptions-Strukturen bei 0.3eV und 2.8eV ebenso mit Exzitonen in Verbindung bringen wie das dominante 1.19eV-Band (s. Abschnitt 10.1.5.1.3, Punkt 3.), müssen deshalb ebenfalls fehlen.

Welche Auswirkung diese vorschnellen Interpretationsversuche z.T. auf die extrapolierende Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit im Erdmantel haben, zeigt der folgende Abschnitt.

10.1.5.2 Beitrag der Exzitonen zur Wärmeleitung

Nach den Ausführungen des Abschnitts 3.2.3 ist die in einem Exziton enthaltene Anregungs-Energie nicht auf einen Bereich beschränkt von der Ausdehnung des Atoms, von dem das angeregte Elektron stammt. Ganz besonders ist dies der Fall bei einem WANNIER-Exziton, innerhalb dessen sich das Elektron über Längen von weit über 10 Atom-Radien vom Rumpf entfernt. Durch Elektronen-Stoß kann die Energie an ein benachbartes atomares System übertragen werden und somit ein Energie-Transport stattfinden, ohne daß damit eine Ladungs-Bewegung verbunden ist.

Mit Hilfe der von PIKUS (1956) gefundenen Beziehung (3.49)

$$K_{EXZ} = \frac{16}{3} \pi \left(\frac{k_B}{h} \right)^3 T^2 m_{EXZ}^* \langle l \rangle \left[\left(\frac{\Delta E}{k_B T} + 2 \right)^2 + 2 \right] e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (10.24)$$

ΔE Anregungs-Energie

m_{EXZ}^* Effektive Masse

$\langle l \rangle$ mittlere freie Weglänge

läßt sich für das hier im Olivin $Fe_{92}Fe_{08}$ bei $\Delta E = 8.4eV$ liegende Exziton der Beitrag dieses Energie-Transport-Mechanismus zur Wärmeleitung berechnen.

Dazu sind Annahmen sowohl über die mittlere freie Weglänge $\langle l \rangle$, als auch über die effektive Masse m_{EXZ} zu machen. Da das Exziton ein System von aneinander gebundenem Elektron und Loch darstellt, ist es sinnvoll, die effektive Masse durch die zweifache Elektronen-Masse m_e anzunähern

$$m_{EXZ}^* \approx 2m_e \quad . \quad (10.24a)$$

JOFFE (1956) findet in seinen Experimenten an verschiedenen

Halbleitern starke Unterstützung für eine mit der Temperatur abnehmende mittlere freie Weglänge

$$\langle l \rangle = \langle l_{300} \rangle \frac{300K}{T} \quad T \geq 300 K, \quad (10.24b)$$

wobei eine Identifizierung der beobachteten Variation der Wärmeleitfähigkeit mit (10.24) eine mittlere freie Weglänge bei 300K von

$$\langle l_{300} \rangle \approx 100 \text{ \AA} \quad (10.24c)$$

liefert, was ja für WANNIER-Exzitonen ein vernünftiger Wert darstellt.

Bei Übertragung dieser Relationen (10.24a-c) auf den vorliegenden Halbleiter Olivin $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ mit der durch NITSAN und SHANKLAND (1976) bei 8.4eV lokalisierten Anregungs-Energie ergeben sich die in Tab. 10.3 oben wiedergegebenen Werte des Wärmeleitungs-Beitrags bei $T=1000, 1500$ und $2000K$.

ΔE [eV] Autor	$K_{\text{EXZ}} [\text{W/cm deg}]$		
	1000 K	1500 K	2000K
8.4 NS	$3.9 \cdot 10^{-41}$	$3.4 \cdot 10^{-27}$	$2.9 \cdot 10^{-20}$
0.4 (n=1) } c	.0037	.016	.034
2.8 (n=2) } Lu	$7.6 \cdot 10^{-14}$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	$4.8 \cdot 10^{-7}$
0.31 } LJ *	.077	.24	.46
1.19 }	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	.0017
0.21	.015	.037	.06
K_{Diff} (exp)	.0025	.01	

Tab. 10.3 Beiträge der Exzitonen-Wanderung zur Wärmeleitfähigkeit, nach den spektroskopischen Untersuchungen von NITSAN und SHANKLAND (NS, 1976) und nach den fehlerhaften Interpretationen von CLARK's (C, 1957a) Messungen durch LUBIMOVA (Lu, 1967) und LAWSON und JAMIESON (LJ, 1958). Zum Vergleich die hier gemessene Abweichung K_{Diff} der Wärmeleitfähigkeit von den für Phononen-Prozesse zu erwartenden Werten.
(* Mit Annahme einer 10fachen mittleren freien Exziton-Weglänge).

Sie liegen weit unterhalb der hier experimentell beobachteten Abweichung K_{Diff} der Wärmeleitfähigkeit von dem für Phononenleitung zu erwartenden Werten (s. Tabelle unten).

Aufgrund der im vorhergehenden Abschnitt ausführlich diskutierten, schlüssigen Interpretationen NITSAN und SHANKLAND's (1976) von deren umfangreichen experimentellen Ergebnissen (und auch von denjenigen anderer Autoren)

muß damit ausgeschlossen werden, daß die
Exzitonen-Wanderung einen wesentlichen Bei-
trag zur Wärmeleitung im Olivin unter den (10.25)
Bedingungen des oberen Erdmantels liefert.

Denn auch für die Hochdruck-Modifikation des Olivins, den Spinell, haben NITSAN und SHANKLAND (1976) keinen Exzitonen-peak im optischen Spektrum finden können, der eine weit geringere Anregungs-Energie als $\Delta E = 8.4 \text{ eV}$ hätte.

Mit diesem Ergebnis sind die früheren Aussagen und Vermutungen von LUBIMOVA (1967) und LAWSON und JAMIESON (1958) entkräftet, die sich CLARK's (1957a) unzutreffenden Interpretationen seiner optischen Untersuchungen angeschlossen haben: Während LAWSON und JAMIESON schlichtweg die Vorgehensweise JOFFE's (1956) bei dessen Untersuchungen im tieferen Temperaturbereich ($T < 500 \text{ K}$) auf MC QUARRIE's (1954) Hochtemperatur-Experimente an MgO unter völliger Negation eines Strahlungsbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit angewendet und mittels der Interpretation des Fe^{2+} -Peaks bei $\Delta E = 1.19 \text{ eV}$ als Exzitonen-Peak eine sehr hohe mittlere freie Exzitonen-Weglänge von $1000 \text{ \AA}$ errechnet haben, hat LUBIMOVA ihre Identifikation einzelner Absorptions-Peak's mit Exzitonen-Peaks durch die Zuordnung zu Quantenzahlen ($n=1, 2, \dots$) zu rechtfertigen versucht. (Wohl unglücklicherweise bieten sich unter den zahlreichen kleinen Absorptions-Peaks unterhalb 4 eV einige an, denen, bezüglich ihrer relativen Lage zur Absorptionskante bei 3.6 eV , ein System von Quantenzahlen innerhalb des Wasserstoff-Modells zugeordnet werden kann (s. Abschnitt 3.2.3) - doch, wie oben beschrieben, ist diese Absorptionskante nicht diejenige, die die Energielücke vom Leitungsband trennt, was eine Bedingung für die Zuordenbarkeit des betreffenden Peaks zu Exzitonen-Niveaus wäre). Die von diesen Autoren berechneten Beiträge zur Wärmeleit-

fähigkeit in Tab. 10.3 liegen z.T. weit über den hier beobachteten Werten K_{Diff} . Zusammen mit dem Beispiel eines zusätzlich vorhandenen sehr niederen Absorptions-Peaks bei $\Delta E = 0.21 \text{ eV}$ (5.7μ) demonstrieren diese Werte, wie entscheidend es darauf ankommt, sowohl hier bei Olivin, wie auch bei anderen Mineralen, die für den Aufbau des Erdmantels bedeutend sind, zum Zwecke der Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit Kenntnis zu haben von Existenz und genauer Lage der Exzitonen.

10.1.5.3 Beitrag von mit Elektronen und Löchern verbundenen Ladungsbewegungen zur Wärmeleitung

Nach den Ausführungen des Abschnitts 3.23 tragen auch in einem Kristall, durch den kein pauschaler elektrischer Strom fließt, die quasi frei beweglichen Träger elektrischer Elementarladungen dadurch zum Transport der Wärme bei, indem zum einen sich in Richtung des Temperaturgradienten im Zeitmittel Energie-reichere Elektronen oder Löcher bewegen als in entgegengesetzter Richtung oder zum anderen sich gemeinsam in Richtung des Temperatur-Gradienten bewegend elektrisch neutrale Elektron-Loch-Paare bei der späteren Rekombination ihre Aktivierungsenergie freisetzen. Obwohl also in beiden diesen Fällen beim Transport von Wärmeenergie pauschal kein elektrischer Strom fließt, läßt sich doch der Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit nach den Ergebnissen der theoretischen Betrachtungen (s. Formeln (3.42) und (3.47)) nur bei Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit κ berechnen. Aus diesem Grunde ist es notwendig, auf die bis heute schon zahlreich durchgeführten experimentellen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von Olivinen einzugehen.

10.1.5.3.1 Überblick über die (experimentell bestimmte) elektrische Leitfähigkeit von Olivinen

Wie die Abb. 10.17 zeigt, ist die experimentelle Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit κ von Olivinen augenscheinlich mit erheblichen Problemen behaftet. Die Ergebnisse einer Reihe von Autoren - κ dargestellt in Abhängigkeit von der Temperatur - streuen über einen weiten Bereich.

Obwohl eine Auffächerung dieser Ergebnisse zunächst zwischen jenen Fällen zu erwarten ist, in denen die chemische Zusammensetzung innerhalb der Olivin-Mischreihe Forsterit (Fo) - Fayalit (Fa) differiert oder in denen sich die Proben durch ihre Struktur unterscheiden (für Fayalit und besonders seine Spinell-Modifikation werden deutlich die höchsten Leitfähigkeiten angegeben) oder bei denen die Experimente bei verschiedenen Drucken durchgeführt worden sind, streuen jedoch jene Beobachtungen, bei denen diese Parameter übereinstimmen oder zumindest nahe zusammenliegen z.T. über einige Größenordnungen hinweg. Als Beispiel seien hier nur die beiden Meßergebnisse (9) (DUBA et al., 1974) und (10) (SCHÖBER, 1970), beide an $\text{Fo}_{91}\text{Fa}_{09}$, erwähnt. Denn da nach übereinstimmenden Resultaten von SCHULT et al. (1969), SCHÖBER (1970) und DUBA et al (1974) veränderlicher Druck P nur relativ kleine Variationen der Leitfähigkeit bewirkt, kann dieser Parameter für die Differenz etwa der Kurven (9) ($p=8\text{kb}$) und (10) ($p=20\text{kb}$) keinesfalls verantwortlich gemacht werden (aus diesem Grunde sind in Abb. 10.17 keine Druck-Werte angegeben).

Allen Ergebnissen qualitativ gemeinsam ist der Befund, daß sich die elektrische Leitfähigkeit äußerst stark mit der Temperatur ändert und diese Variation durch den Formalismus von sich überlagernden Aktivierungs-Prozessen beschrieben werden kann:

$$\kappa(T) = \kappa_i e^{-\frac{\Delta E_i}{k_B T}} \quad (10.26)$$

(ΔE_i Aktivierungs-Energie des Prozesses i, κ_i Leitfähigkeit dieses Prozesses bei $T=0\text{K}$).

Vor dem Hintergrund des eng gefaßten Zieles, brauchbare Aussagen über die elektrische Leitfähigkeit etwa von für den oberen Erdmantel repräsentativem Olivin $\text{Fo}_{90}\text{-Fa}_{10}$ zu erhalten, geht DUBA (1976) der Frage nach, inwieweit die Bedingungen des Labor-Experimentes bei der Untersuchung geologischer Systeme erheblich von den Verhältnissen abweichen, die in der Erde vorherrschen und inwieweit diese differierenden Bedingungen bei der Vorstellung und Interpretation der Meßergebnisse berücksichtigt werden. DUBA (1976) und SHANKLAND (1975) machen dabei deutlich, daß neben den die Leitfähigkeit beein-

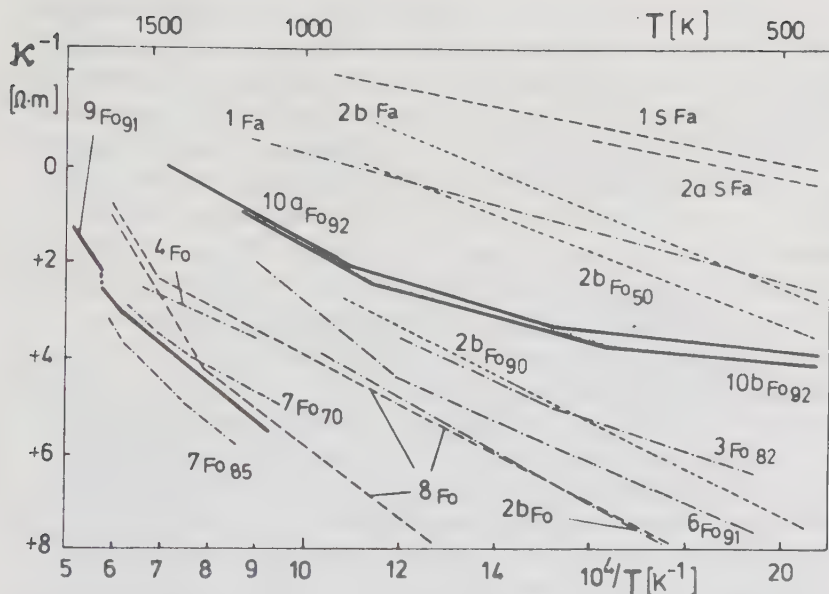


ABB. 10.17 Spez. elektr. Widerstand κ^{-1} von polykristallinem Olivin nach DUBA (1976). S = Spinell-Struktur, Fo = Forsterit, Fa = Fayalit.
 (1) AKIMOTO und FUJISAWA (1965); (2a) BRADLEY et al. (1962); (2b) BRADLEY et al. (1964); (3) HAMILTON (1965); (4) JANDER und STAMM (1932); (5) PLUSCHKELL und ENGELL (1968); (6) SCHULT und SCHOBER (1969); (7) DUBA (1973); (8) HUGHES (1953); (9) DUBA et al. (1974); (10a) SCHOBER (1970); (10b) SCHOBER (1970), Einkristall.

flussenden Variablen Temperatur, Druck, Gehalt an Übergangsmetallen, Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis $(\text{Fe, Mg})/\text{Si} = 2$, Proben-Reinheit, Präparations-Methoden und kristalliner Zustand (Ein-oder Poly-Kristall) besonders die Sauerstoff-Fugazität f_{O_2} eine entscheidende Rolle spielt (die Zeit als Variable bei den experimentellen Untersuchungen wird erst oberhalb ca 1600K-1800K relevant, da erst bei diesen hohen Temperaturen Zeit-abhängige Vorgänge einsetzen, wie etwa wachsende Unordnung unter den Kristall-Gitter-Atomen (Ionen-Leitung)).

DUBA und NICHOLLS (1973) haben experimentell direkt nach-

weisen können, welcher großen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit der mit zu hohen Sauerstoff-Fugazitäten f_{O_2} in der experimentellen Atmosphäre verbundene Oxidationsprozeß $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ hat. Während Messungen unter kontrollierten f_{O_2} -Bedingungen, wie sie der Stabilitäts-Relation (9.2) entsprechen, reproduzierbar zu niedrigeren elektrischen Leitfähigkeiten führen, die etwa durch die Kurve (9) in Abb. 10.17 beschrieben werden können, resultiert nach diesen Autoren die Aufgabe der f_{O_2} -Kontrolle, z.B. durch Luftzufuhr, in einem Zuwachs der elektrischen Leitfähigkeit von 2-3 Größenordnungen. Dies entspricht ungefähr den Meßergebnissen der Kurven (10a) und (10b) von SCHÖBER (1970).

Den unterschiedlichen Einfluß von Fe^{2+} -Oxidation bei unkontrollierter Sauerstoff-Fugazität f_{O_2} einerseits auf polykristalline und andererseits auf einkristalline Proben zeigen z.B. die Beobachtungen von SCHOCK et al. (1976) und SCHÖBER (1970). Nach diesen Autoren fällt die elektrische Leitfähigkeit unter diesen Bedingungen für Poly-Kristalle etwa um eine halbe Größenordnung höher aus als bei Einkristallen.

Da die Meßergebnisse der Kurve (9) bei Sauerstoff-Fugazitäten ermittelt worden sind, die längs einer $f_{O_2}(T)$ -Kurve variieren, wie sie zugleich ungefähr den $f_{O_2}(T)$ -Relationen der in der Erde vermuteten natürlichen Puffersysteme Eisen-Wüstit, Wüstit-Magnetit oder Quarz-Fayalit-Magnetit entsprechen, können aus den obigen Ausführungen damit die zwei folgenden, im Sinne der vorliegenden Arbeit wichtigen Schlüsse gezogen werden:

1. Bis zu Temperaturen von ca. 1800K dienen zur Beschreibung der Variation der elektrischen Leitfähigkeit von Olivinen mit einem etwa 10%-igen Fayalit-Gehalt in Abhängigkeit von der Temperatur innerhalb eines Unsicherheitsbereiches einer Größenordnung am besten die Werte der Meßkurve (9) in Abb. 10.17, wenn der Wärmeleitungs-Beitrag, so wie er im Erdinneren bei entsprechenden Temperaturen zu erwarten ist, abgeschätzt werden soll.
2. Zur Abschätzung des maximalen Wärmeleitungs-Beitrags innerhalb der in der vorliegenden Arbeit untersuchten polykristallinen Olivin-Probe dienen am besten die durch Kurve (10a) in Abb. 10.17 gekennzeichneten Werte von

SCHOBER (1970); denn zum einen begrenzt diese Meß-Kurve das gesamte Feld, in dem die Ergebnisse von Untersuchungen an ähnlichen Olivin-Zusammensetzungen verstreut liegen, zu maximalen Leitfähigkeiten hin, zum anderen hat auch SCHOBER den gleichen Olivin unter sehr ähnlichen Experiment-Atmosphären in Form eines polykristallinen Materials untersucht, wie dies bei vorliegender Arbeit der Fall ist.

10.1.5.3.2 Abschätzung des Beitrags zur Wärmeleitung für Ladungsträger im Leitungs- oder Valenz-Band

Nach den im Abschnitt 3.2.3 skizzierten Ergebnissen theoretischer Arbeiten, lassen sich die Wärmeleitfähigkeits-Beiträge zweier Klassen von Leitungs-Mechanismen berechnen:

1. Der Beitrag von System-eigenen (intrinsic) Mechanismen; diese sind hier durch thermische Aktivierung über die Energielücke E_g hinweg erzeugte Elektron-Loch-Paare (s. Übergang (5) in Abb. 10.16). Die Diffusion dieser Paare im Temperatur-Feld möge als ambipolarer Ladungs-Transport bezeichnet werden.
2. Der Beitrag von System-fremden (extrinsic) Mechanismen; darunter sind zunächst durch Störstellen bedingte Übergänge zu verstehen, die von Donatoren-Niveaus ins Leitungs-Band oder von Akzeptoren-Niveaus ins Valenz-Band führen (s. Übergänge 2 in Abb. 10.16).

Die Wärmeleitfähigkeit durch ambipolaren Ladungstransport K_{ALT} kann nach (3. 47) und (3. 47a) berechnet werden. Dazu sind für die in die WIEDEMANN-FRANZ-Relation

$$K_{ALT} = \mathcal{L}_{ALT} \cdot \kappa_t \cdot T \quad (10.27)$$

einzusetzende LORENTZ-Zahl

$$\mathcal{L}_{ALT} = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{\kappa_e \kappa_h}{\kappa_t} \left(\frac{E_g}{k_B T} + z_e + z_h + 5 \right)^2 + \frac{\mathcal{L}_e \kappa_e}{\kappa_t} + \frac{\mathcal{L}_h \kappa_h}{\kappa_t} \quad (10.28)$$

und die totale elektrische Leitfähigkeit

$$\kappa_t = \kappa_e + \kappa_h \quad (10.29)$$

zu bestimmen (e und h symbolisieren die Beiträge von Elektronen bzw. Löchern). Da für den Wärmewiderstand in den aller-

meisten Fällen sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher die Streuung an Phononen verantwortlich ist (PARROTT und STUCKES, 1975), darf für die Streu-Exponenten z_e und z_h nach (3.45a) der zu diesem Mechanismus gehörige Wert

$$z_e = z_h = -\frac{1}{2} \quad \text{eingesetzt werden. (10.30)}$$

(Es wird sich wegen des hohen Betrages der Energielücke E_g zeigen, daß auch der für Streuung an Verunreinigungen charakteristische Exponent $z=3/2$ die Wärmeleitfähigkeit lediglich um 1-2% zu erhöhen vermag).

Wegen der bei System-eigenen Prozessen gleichen Anzahl von Elektronen und Löchern und unter Verwendung der Relation (3.45)

$$\mathcal{L}_e = \mathcal{L}_h = \left(z + \frac{5}{2}\right) \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \quad (10.31)$$

geht (10.71) über in

$$\mathcal{L}_{ALT} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[2 + \frac{b}{(1+b)^2} \cdot \left(4 + \frac{E_g}{k_B T}\right)^2 \right] \quad (10.32)$$

wobei

$$b = \frac{\mu_h}{\mu_e} \quad (10.32a)$$

das Verhältnis von Löcher- zu Elektronen-Beweglichkeit darstellt.

Aus den Diskussionen der Absorptions-Spektren und der Untersuchungen der Elektrischen Leitfähigkeit des Olivins ergeben sich nun für die Berechnung von K_{ALT} zwei wesentliche Punkte:

- a) Die Energielücke liegt für den Fe_{92} -Olivin bei $8.6 \pm 0.2 \text{ eV}$.
- b) Bis hinauf zu Temperaturen von ca 1800K sind nur Variationen der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet worden, die durch Aktivierungs-Energien

$$\Delta E_i < 4 \text{ eV} \quad (10.33)$$

charakterisiert werden (DUBA, 1976).

Dies bedeutet, daß - im Gegensatz zu SCHÖBER's (1970) Interpretationen, der E_g -Werte von etwa 1eV vermutet hat - experimentell beobachtete Werte der elektrischen Leitfähigkeit nicht mit System-eigenen (intrinsic) Aktivierungs-Prozessen verbunden sind und deshalb die Leitfähigkeit κ_e in (10.27) mit Hilfe von aus theoretischen Betrachtungen resultierenden Beziehungen abgeleitet werden muß.

Das einfache , aber erfolgreiche Effektiv-Massen-Modell mit kugelförmiger Fermi-Fläche für die energetischen Zustände der Kristall-Elektronen und -Löcher liefert für die Leitfähigkeit (intrinsic) eines Halbleiters mit Energielücke E_g

$$\kappa_t^{\text{intr.}} = 2 |e| \left(2\pi \frac{k_B T}{h} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} (\mu_e + \mu_h) \quad (10.34)$$

wobei m_e^* , m_h^* die effektiven Massen der Elektronen bzw. Löcher und e die Elementarladung bezeichnen (KITTEL, 1965).

Abschätzung der Beweglichkeiten im Leitungs- und Valenz-Band

Da nun weder die genauen Beweglichkeiten noch die effektiven Massen für Olivin bekannt sind, kann lediglich durch Einsetzen von maximal zu erwartenden solchen Größen die elektrische Leitfähigkeit $\kappa_t(\text{intr.})$ und damit die Wärmeleitfähigkeit K_{ALT} nach hohen Werten hin abgeschätzt werden.

HALL-Beweglichkeiten μ_H - vergleichbar oder meist wenig größer als die (Drift-) Beweglichkeiten μ - sind durch experimentelle Bestimmung der HALL-Konstanten R_H von einigen Autoren angegeben worden: Für den gleichen wie hier untersuchten polykristallinen Olivin $\text{Fo}_{92}\text{-Fa}_{08}$ findet SCHOBBER (1970) die äußerst geringen Werte $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ bei 300K und $3 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ bei 900K, Werte die von WILSON (1965) mit $10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ für synthetischen polykristallinen Forsterit bei 300K allerdings um eine Größenordnung übertroffen werden. Versuche von SHANKLAND (1969), den HALL-Effekt bei hohen Temperaturen an Forsterit zu messen, sind erfolglos gewesen; dieser Autor gibt jedoch als obere Grenze

$$\mu_H < 10 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}} \quad \text{bei} \quad 1000 \text{ K} \quad (10.35)$$

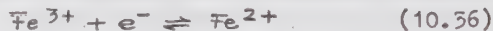
an. Dies ist wohl im Sinne einer Extrapolation der bisherigen Befunde eine großzügige Abschätzung, da danach mit einer Temperatursteigerung von 300K auf 1000K die HALL-Beweglichkeit um drei Größenordnungen anwachsen würde, eine relative Zunahme, die weit über SCHOBBER's Werten liegt.

Das negative Vorzeichen der Thermo-Kraft, das sowohl von WILSON (1965) an gesinterten, synthetischen Forsterit, von SCHOBBER (1970) bis zu Temperaturen von 900K am gesinterten gleichen, wie hier verwendeten Olivin, als auch von BRADLEY

et al. (1964) an gesintertem Fayalit bis zu 700K durch Messung des SEEBECK-Effektes gefunden worden ist, bedeutet, daß die gemessenen Beweglichkeiten in den entsprechenden Temperatur-Bereichen den Elektronen zuzuordnen sind. Diese Interpretation wird - zumindest für gemäßigte Temperaturen - noch unterstützt durch die Foto-Leitfähigkeits-Messungen von NITSAN und SHANKLAND (1971).

Obwohl nun bis heute der Großteil der die elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Mechanismen nicht genau identifiziert werden kann (DUBA, 1976, SHANKLAND, 1975), läßt sich jedoch im Sinne der verschiedenen Relevanz, die diese einzelnen Prozesse für den Wärme-Transport im Kristall-Gitter haben, folgendes feststellen:

1. Falls das von SCHOBER (1970) gemessene starke Anwachsen der HALL-Beweglichkeit bei steigender Temperatur in dieser Form eine Eigenschaft auch des Einkristalls ist, dann kann der mit dieser Zunahme verbundene Mechanismus sicher nicht mit ins Leitungsband gehobenen Elektronen zusammenhängen - mögen diese von Donatoren-Niveaus angehoben sein (Übergang (2) in Abb. 10.16) oder von den 3d-Niveaus (Übergang (4a) in Abb. 10.16). Denn die Beweglichkeit der Ladungsträger im Valenz-Band eines Halbleiters nimmt bei steigender Temperatur durch zunehmende Streuung an optischen Phononen deutlich ab (ZIMAN, 1965 und KITTEL, 1970). In diesem Falle sind hinter den hier dominierenden Leitungs-Mechanismen Elektronen-Wanderungen zu sehen, wie etwa die unter dem Begriff 'Elektronen-hopping' verstandenen thermisch aktivierbaren Elektronen-Übergänge



zwischen benachbarten Übergangsmetall-Ionen verschiedener Wertigkeit, oder die ganz allgemein als 'Polaronen'-Wanderung bezeichnete thermisch aktivierbare Bewegung eines Elektrons, das von der Kopplung an eine ionisierte Kristall-Defektstelle in den gekoppelten Zustand einer benachbarten solchen Stelle springt (s. Abschnitt 3.2.3 und nächsten Abschnitt). (Die Ionen-Wanderung braucht unterhalb ca. 1600K nicht berücksichtigt zu werden (SHANKLAND, 1975)). Bei beiden Mechanismen wächst die Beweglichkeit mit der Temperatur stark an. Unter dem Aspekt der Abschätzung der in (10.32) einzusetzenden Beweglichkeit bleiben in diesem Falle zwei Möglich-

keiten offen:

- a) Die Beweglichkeit μ_e von Leitungsband-Elektronen ist so klein, daß ihre Variation mit der Temperatur neben derjenigen eben beschriebener Prozesse nicht ins Gewicht fällt; dann wäre

$$\mu_e \ll 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot sec} \quad (T > 300 K) \quad (10.37)$$

- b) Es sind bei den Temperaturen der durchgeführten HALL-Effekt-Messungen noch gar keine Leitungsband-Elektronen oder Valenzband-Löcher vorhanden. Durchaus möglich ist, daß sie sich erst bei höheren Temperaturen ($T > 900K$) bemerkbar machen, d.h. erst dort Störstellen-Leitung einsetzt. Die beobachteten sprunghaften Änderungen der Aktivierungs-Energien in den Leitfähigkeits-Messungen sind damit vereinbar.

In diesem Falle - und das scheint wegen der extrem kleinen Werte (10.37) für eine Leitungsband-Beweglichkeit weit wahrscheinlicher als die Möglichkeit a) - kann den Experimenten an Olivinen keine abschätzende Information entnommen werden; d.h. es muß eine sinnvolle obere Grenze für μ_e angenommen werden.

2. Es ist durchaus zweifelhaft, ob die von SCHÖBER (1970) an polykristallinem Material gemessenen HALL-Beweglichkeiten und Thermokräfte und deren Variation mit der Temperatur in vergleichbarer Größe und Gestalt auch eine Eigenschaft des Einkristalls ist (Für diesen Zweifel sprechen die Umstände, daß WILSON (1965) weder HALL-Effekt noch SEEBECK-Effekt (Thermoelektrischer Effekt) am synthetisierten Einkristall Forsterit, beides aber an der polykristallinen Probe gleichen Materials hat beobachten können; neben SCHÖBER haben außerdem auch BRADLEY et al. (1964) nur am polykristallinen Material unterhalb 700K diese Effekte bestimmen können und PARKIN (1972) schließlich sieht zwischen beiden Arten des Probenzustandes wenig Übereinstimmung in den gemessenen Leitfähigkeitswerten).

In diesem Falle sind die gemessenen HALL-Beweglichkeiten wohl hauptsächlich auf Ladungsbewegungen innerhalb gestörter Zustände von Atomen zurückzuführen, die auf den Flächen der (durch Sinter-Prozesse mehr oder weniger gut beseitigten) Kristallit-Grenzen sitzen. Dabei ist ein Anwachsen dieser Beweglichkeit mit der Temperatur ebenso durch Akti-

vierungs-Prozesse begründbar wie in den oben beschriebenen Fällen.

Aber auch hier muß wie oben gefolgert werden: Durch Störstellen-Mechanismus bedingte hohe Leitungsband-Beweglichkeiten können oberhalb 900K eintreten.

In sämtlichen Fällen ist man also darauf angewiesen - will man sich nicht darauf versteifen, extrem unbewegliche Leitungsband-Elektronen mit Werten wie in (10.37) anzunehmen - eine Abschätzung vorzunehmen. In Tab. 10.4 ist der Schwankungsbereich heute bekannter μ -Werte bei Raumtemperatur angegeben. Für die sehr guten und guten Halbleiter zumindest ist dabei sicher, daß sich die angegebenen Beweglich-

Kristall	μ_e (300K) [cm ² /Vsec]	μ_h [cm ² /Vsec]
In Sb	77 000	1 250
In P	3 400	650
Si	1 600	400
Pbs	600	200
TiO ₂	10 ⁻¹ -1	
Fe ₂ O ₃	10 ⁻³ -10 ⁻¹	
Mg ₂ SiO ₄	10 ⁻² 10 (1000K)	

Tab. 10.4 Beweglichkeit von Elektronen(e) und Löchern (h) bei ca. 300K in guten bis schlechten Halbleitern nach KITTEL (1965) und SHANKLAND (1969).

keiten auf Ladungs-Transport in den weiten Leitungs- bzw. Valenz-Bändern beziehen. Es erscheint deshalb sinnvoll, als obere Grenze für die Beweglichkeit von ins Leitungsband des Olivins angehobenen Elektronen einen Wert

$$\mu_e \leq 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}} \quad (10.38)$$

anzusetzen.

Da die Beweglichkeit der Löcher gewöhnlich weit kleiner ist (u.U. einige Größenordnungen), als die der Elektronen (s.

Tab. 10.4), und da die LORENTZ-Zahl (10.32) sehr stark vom Verhältnis der beiden Beweglichkeiten μ_e und μ_h abhängt - sie wird maximal für

$$\mathcal{C} = 1 \quad \text{oder} \quad \mu_e = \mu_h \quad (10.39)$$

-, stellt (10.38) zusammen mit (10.39) eine wohl großzügige Abschätzung dar.

Wie Zyklotron-Resonanz-Experimente an den meisten Halbleitern zeigen, können für die Löcher (unterhalb der oberen Kante des Valenzbandes) und die Elektronen (oberhalb der unteren Kante des Leitungsbandes) in guter Näherung die Effektiv-Massen m^* durch die Teilchenmassen m nach oben hin abgeschätzt werden (KITTEL, 1965).

Der mit diesen Abschätzungen berechnete maximale Beitrag K_{ALT} des ambipolaren Ladungstransport-Mechanismus zur Wärmeleitfähigkeit ist in Tab. 10.5 für mehrere Temperaturen dargestellt. Angaben oberhalb $T \approx 1800K$ sind dabei wohl weniger von praktischer Bedeutung, da für derart hohe Temperaturen

T [K]	1000	1500	2000
$K_{ALT} \left[\frac{W}{cm \ deg} \right]$	$6.6 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$3.8 \cdot 10^{-9}$

Tab. 10.5 Maximal möglicher Beitrag des ambipolaren Ladungs-Transports im Olivin zur Wärmeleitfähigkeit unter den Voraussetzungen gleicher Beweglichkeit für Löcher und Elektronen ($\mu_e = \mu_h = 10 \text{ cm}^2/Vsec$); die Energielücke liegt bei 8.6eV.

durch die wachsende Unordnung die Gitterperiodizität stark reduziert und damit der Energie-Transport von Ladungsträgern im Valenz- oder Leitungs-Band vernachlässigbar wird gegenüber etwa dem mit Ionen-Bewegung verbundenen Energie-Transport. (SMYTH et al., 1975).

Die Maximal-Werte zeigen nun, daß dieser Leitungs-Mechanismus keinesfalls im Stande ist, bemerkbar zu der bei höheren Temperaturen auftretenden Abweichung der totalen Wärmeleitfähigkeit von der Gitter-Leitfähigkeit K_{LAT} beizutragen, da diese Abweichung schon bei 1000K mehr als $2 \cdot 10^{-3} W/cm \ deg$ beträgt.

Aufgrund der ausführlichen Diskussionen der Leitfähigkeits-Verhältnisse kann nun sehr schnell der maximale Beitrag von unabhängig voneinander existierenden Elektronen im Leitungsband oder Löchern im Valenzband abgeschätzt werden. Dieser durch system-fremde Störstellen-Niveaus bedingte Ladungs-Transport (extrinsic) ist nach (3.42) und (3.45a,b) mit der Wärmeleitfähigkeit

$$K_{ext} = Z_{ext} \kappa \cdot T \quad (10.40)$$

verbunden, wobei die zugehörige LORENTZ-Zahl durch

$$Z_{ext} = 4 \left(\frac{e}{c} \right)^2 \quad (10.40a)$$

begrenzt wird. Für die elektrische Leitfähigkeit können dann nach Abschnitt 10.1.5.3.1 für den vorliegenden polykristallinen gesinterten Olivin (polykristalline Probe) SCHÖBER's (1970) Meßwerte als obere Grenze verwendet werden, für eine Abschätzung der Verhältnisse, wie sie am ehesten denjenigen einer Olivin-Komponente im Erdinnern entsprechen (Ol. Erde), diejenigen von DUBA und NICHOLLS (1973), denn falls tatsächlich Ladungsträger in den weiten Energie-Bändern (Leitungs- oder Valenz-Band) vorhanden sind und zur Leitfähigkeit beitragen, dann sind sie in diesen Messungen enthalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 10.6 dargestellt.

T [K]	1000	1500	2000
K_{ext} poly Probe	$8 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$
$\left[\frac{W}{cm \cdot deg} \right]$ Ol. Erde	$5 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-8}$

Tab. 10.6 Maximal möglicher Beitrag zur Wärmeleitung durch voneinander unabhängig existierende Leitungsband-Elektronen oder Valenzband-Löcher (K_{ext} = extrinsic) für die polykristalline Probe unter den hier herrschenden Laborbedingungen und für Olivin, wie es den im Erdinnern vermuteten Bedingungen ausgesetzt ist.

Auch für diese Art des Energie-Transport läßt sich also kein konkurrenzfähiger Beitrag zur Wärmeleitung feststellen.

10.1.5.3.3 Beitrag zur Wärmeleitung durch Ladungsbewegungen außerhalb der weiten Energie-Bänder

Nach obigen Berechnungen kann die Frage nach der Relevanz der die elektrische Leitfähigkeit in den unteren Temperatur-Bereichen offensichtlich bestimmenden Transport-Mechanismen 'Elektronen-hopping' und Polaronen-Wanderung für die Wärmeleitung schnell beantwortet werden.

Da die Elektronen-Beweglichkeiten bei beiden Prozessen nachweislich sehr gering sind und mit $10 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ bei 1000K (10.78) sicherlich eine großzügige Abschätzung gegeben ist, können diese Ladungsträger im Gegensatz zu den Leitungsband-Elektronen vergleichsweise nur wenig kinetische Energie aufnehmen und somit nur wenig Energie transportieren. Hinzu kommt folgendes: Aus genau denselben Grund, weshalb für die in den weiten Bändern voneinander unabhängig existierenden Elektronen und Löchern in (10.40a) bei der LORENTZ-Zahl keine transportierte Aktivierungs-Energie eingehen darf, darf auch eine LORENTZ-Zahl, die die hier zu diskutierenden Mechanismen beschreiben würde, die nach dem Ladungs-Übergang wieder abgegebene Aktivierungs-Energie nicht beinhalten. Denn in allen diesen Fällen würde das sonst voraussetzen, daß ein permanentes Fließen eines nicht schließbaren elektrischen Stroms durch den Temperatur-Gradienten bewirkt würde (s. Abschnitt 3.2.3)

Danach ist der mit 'Elektronen-hopping' und Polaronen-Wanderung verbundene Wärme-Transport in Olivin sicherlich ebenfalls durch die Werte der Tab. 10.6 nach oben (10.41) begrenzt und damit ebenso wie alle anderen Mechanismen der elektrischen Leitfähigkeit unbedeutend.

10.1.5.4 Beitrag der Temperatur-Strahlung zur Wärmeleitung

Da nach den Aussagen der beiden vorhergehenden Abschnitte die Beiträge zur Wärmeleitung, sowohl durch Exzitonen-Wandern als auch durch mit elektrischer Leitfähigkeit verbundenen Mechanismen vernachlässigbar sind gegenüber der in Abb. 10.18 eingezeichneten Differenz K_{DIFF} zwischen der total gemessenen Wärmeleitfähigkeit K_{TOT} und dem nach gitterdynamischen Berechnungen zu erwartenden Anteil der Phononen K_{PH} , erscheint es sinnvoll, diese mit der Temperatur stark ansteigende Differenz dem wachsenden Einfluß der Temperatur-Strahlung zuzuschreiben.

10.1.5.4.1 Variation des Strahlungs-Beitrages zur Wärmeleitung mit der Temperatur

Innerhalb des in Abb. 10.1 eingetragenen Meßfehlers kann das nachweisbare Einsetzen der Abweichung vom reinen Phononenbedingten Verhalten der Wärmeleitfähigkeit lokalisiert werden bei einer ungefähren Temperatur von 700K. Die Differenzwerte K_{DIFF} steigen dann mit der Temperatur steil an und erreichen bei ca. 1500K einen Betrag von etwa 60% des zu erwartenden Phononen-Anteils K_{PH} . Dieser Betrag genügt, um die total beobachtbare Wärmeleitfähigkeit K_{TOT} nach Durchlaufen eines Minimums bei etwa 1200K unter weiterer Temperatur-Steigerung wieder anwachsen zu lassen.

Der Wärmeleitfähigkeits-Anteil K_{RAD} der Temperatur-Strahlung läßt sich berechnen nach der in Kap. 4 abgeleiteten Beziehung (4.18), die wegen (4.20a und b) auch in der Form

$$K_{\text{RAD}} = \frac{8\pi}{3} \frac{k_B^4}{h^3 c^2} n^2 \frac{T^3}{\langle \epsilon(\sigma, T) \rangle} \quad (10.42)$$

geschrieben werden kann. Dabei bezeichnet

$$\frac{1}{\langle \epsilon(\sigma, T) \rangle} = \frac{1}{\langle \epsilon(\sigma, T) \rangle_1} + \frac{1}{\langle \epsilon(\sigma, T) \rangle_2} \quad (10.42a)$$

die über sämtliche Photonen-Wellenlängen λ gemittelte mittlere freie Weglänge der Photonen, die sowohl vom Streukoeffizienten σ als auch von der Temperatur T abhängt und sich als Summe der zwei verschiedenen Mittelwerte

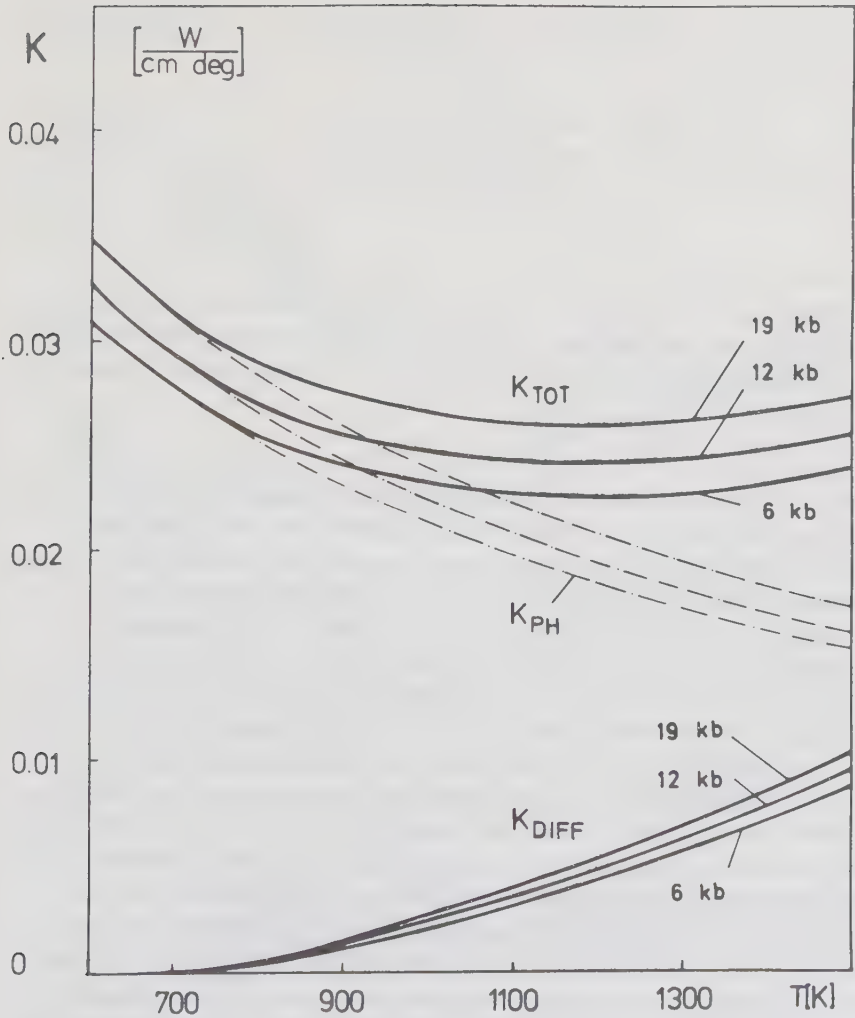


ABB. 10.18 Temperatur-Variationen der experimentell beobachteten (totalen) Wärmeleitfähigkeit K_{TOT} , des nach der Beziehung $K_{PH} \sim T^{-1}$ zu erwartenden Phononen-Anteils an der Wärmeleitfähigkeit und die Differenz K_{DIFF} beider Größen bei verschiedenen Drucken.

$$\frac{1}{\langle \epsilon(\sigma, T) \rangle_1} = \sum_i \frac{1}{\epsilon_i(\sigma, T)} \int \frac{x(\lambda_i, T) \cdot x^4 \cdot e^x}{x(\lambda_{i+1}, T) (e^x - 1)^2} dx \quad (10.42b)$$

$$\frac{1}{\langle \epsilon(\sigma, T) \rangle_2} = \sum_i \frac{T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \epsilon_i(\sigma, T) \cdot \sigma}{\epsilon_i^2(\sigma, T) (\epsilon_i(\sigma, T) - \sigma)} \cdot \frac{x(\lambda_i, T)}{x(\lambda_{i+1}, T)} \cdot \int \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad (10.42c)$$

mit dem in (4.20a) bzw. (4.20b) erklärten Größen darstellen läßt. Die Aufteilung (10.42a) entspricht der sich durch die theoretischen Betrachtungen im Kap. 4 ergebenden Aufteilung (4.14)

$$K_{\text{RAD}} = K_{\text{RAD} 1} + K_{\text{RAD} 2} \quad (10.42d)$$

Mit Hilfe des in Abb. 3.1 dargestellten Absorptions-Spektrums von Olivin $\text{Fe}_{88}\text{Fa}_{12}$, das auf den Ergebnissen von FUKAO et al.'s (1968) Experimenten beruht und die Korrekturen von ARONSON et al. (1970) beinhaltet (s. Kap. 3), ergibt die Auswertung von (10.42) für den Fall eines nicht-streuenden Olivins ($\sigma=0$) die in Abb. 10.19 durch die dicken Kurven gekennzeichnete Variation der Wärmeleitfähigkeit K_{RAD} mit der Temperatur. Dabei basieren die Berechnungen für die beiden Druck-Werte 6 kb und 19 kb auf den von SHANKLAND (1970) untersuchten, im Absorptions-Spektrum stattfindenden Verschiebungen sowohl des Fe^{2+} -Bandes ($\approx 1\mu$) als auch der Phononen-Absorptionskante ($\approx 7\mu$) bei angewendetem Druck. Da der Druck nur wenig Einfluß auf die Wärmeleitung zeigt, und die vorliegenden Berechnungen oberhalb einer Temperatur von ca 1050K gut mit den Berechnungen von FUKAO et al. (1968) übereinstimmen, fällt die von ARONSON et al. (1970) gegebene Korrektur des Absorptions-Spektrums bei hohen Temperaturen nicht ins Gewicht. Denn für den Idealfall eines nicht-streuenden Olivins ($\sigma=0$) sind die von FUKAO et al. angewendete Formel (3.5) und die hier benutzte Formel (10.42) identisch, da mit σ auch die mittlere freie Weglänge (10.42a) verschwindet und damit $K_{\text{RAD}} = K_{\text{RAD}1} = K_{\text{RAD}}^{\text{(CLARK)}}$ wird. Da nun die auf diese Weise berechneten Wärmeleitfähigkeiten

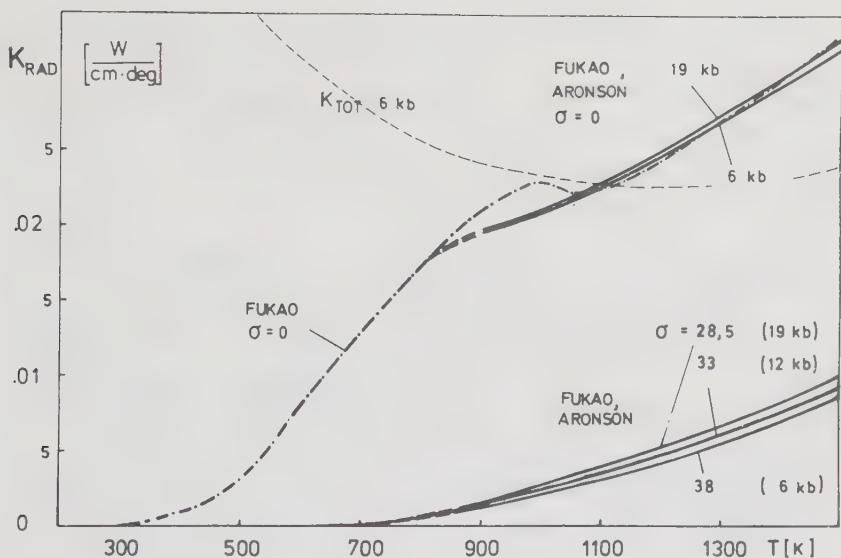


ABB. 10.19 Temperatur-Variation der gemäß (10.42) berechneten Wärmeleitfähigkeit durch Temperatur-Strahlung auf der Basis der nach ARONSON et al. (1970) korrigierten Absorptions-Daten von FUKAO et al. (1968) und des von SHANKLAND (1970) angegebenen Druck-Einflusses auf das Absorptions-Spektrum von Olivin Fo_{92} :

- für den nicht-streuend angenommenen Einkristall
- für den streuenden Polykristall; bei Zulassung eines Druck-abhängigen Streukoeffizienten σ können die drei beobachteten Kurven K_{DIFF} von ABB. 10.19 gut approximiert werden.

Zum Vergleich die gesamte beobachtete Wärmeleitfähigkeit K_{TOT} und der von FUKAO et al. berechnete Strahlungs-Anteil unter Zuhilfenahme ausschließlich ihrer Absorptionsmessungen für den nichtstreuenden Einkristall Fo_{88} .

weit größer sind (etwa um den Faktor 5), als die hier am gesinterten Poly-Kristall beobachteten Abweichungen K_{DIFF} , liegt es nahe, diese Diskrepanz einer besachtlichen Reduzierung der mittleren freien Photonen-Weglänge durch Streuung an den (durch das Sintern mehr oder weniger gut ausgeheilten) Kristallit-Grenzflächen zuzuschreiben. In Abb. 10.20 ist für das Temperatur-Beispiel 1100K verdeutlicht, wie stark die Wärmeleitfähigkeit K_{RAD} mit wachsendem Streuko-

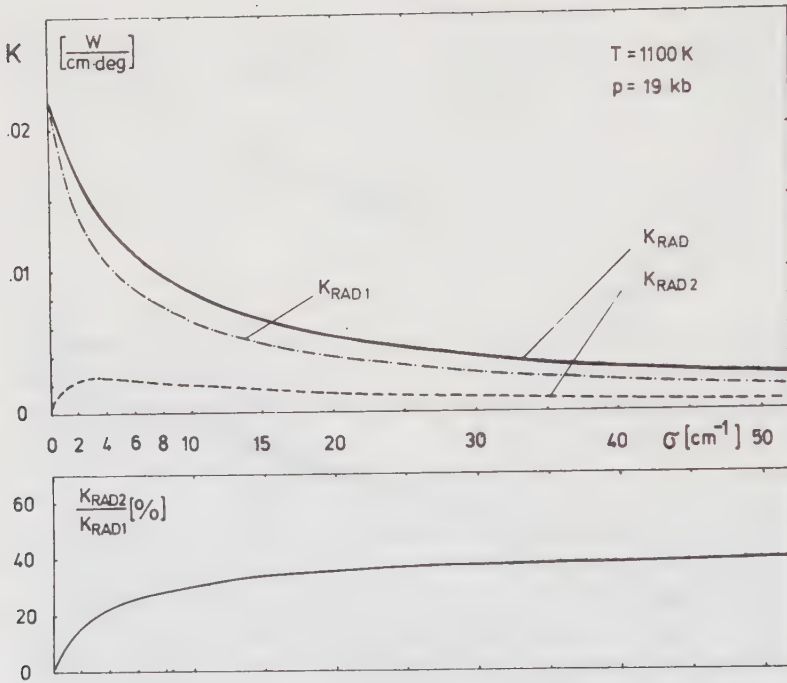


ABB. 10.20 Die starke Abhängigkeit der nach (10.42) berechneten Wärmeleitfähigkeit durch Temperatur-Strahlung K_{RAD} vom Streukoeffizienten σ bei 1100 K und 19 kb. Unten: Der erhebliche prozentuale Anteil des durch die Erweiterung der Strahlungstheorie in Kap.4 sich ergebenden additiven Beitrags K_{RAD2} (s.4.20.b). K_{RAD1} die von CLARK berechnete Wärmeleitfähigkeit.

effizienten σ nach (10.42) abfällt. Zugleich ist ersichtlich, daß der in Kap. 4 abgeleitete, für nicht-verschwindende Streuung gegenüber CLARK's Theorie (1957a) zusätzlich in Erscheinung tretende Term K_{RAD2} schon bei gemäßigten σ -Werten ($\sigma=10 \text{ cm}^{-1}$) etwa 30% des Betrages von K_{RAD1} erreicht und das Verhältnis beider Anteile assymptotisch gegen etwa 40% strebt. Das bedeutet: die mittlere freie Photonenweglänge (10.42a) fällt durch den zusätzlichen zweiten Summanden weit weniger schnell mit σ ab, als dies die bisherige Theorie beschrieben hat (s. K_{RAD1}). Um also bei 1100K und 19 kb die beobachtete Wärmeleitfähigkeits-Abweichung K_{DIFF} durch Temperaturstrahlung zu erklären, muß für

den Streukoeffizienten statt $\sigma=19 \text{ cm}^{-1}$ der deutlich höhere Wert $\sigma=28.5 \text{ cm}^{-1}$ angenommen werden.

Mit dieser Anpassung bei 1100K ($\sigma=28.5 \text{ cm}^{-1}$) läßt sich nun, wie in Abb. 10.22 dargestellt, die gesamte Variation der beobachteten Wärmeleitfähigkeit K_{DIFF} mit der Temperatur bei festem Druck von 19 kb durch (10.42) zufriedenstellend beschreiben.

Die vergleichsweise geringe Diskrepanz für sehr hohe Temperaturen kann wie folgt erklärt werden: Das Abfallen der Phononen-Wärmeleitfähigkeit K_{PH} mit steigender Temperatur in der Form

$$K_{\text{PH}} \sim T^{-1} \quad (10.43)$$

wird bestimmt durch die Abnahme der mittleren freien Weglänge $\langle l \rangle_{\text{PH}}$ der Phononen. Obwohl nach ROUFOSSE und KLEMENS (1973) die Berechnung von K_{PH} auch dann noch zu einer Abhängigkeit der Form (10.43) führt, wenn Relaxationszeiten

$\langle \tau \rangle_{\text{PH}}$ betrachtet werden müssen, die im Bereich der Ausdehnung einer Elementar-Zelle liegen - oder selbst wenig kleiner sind - , wird mit noch weiter ansteigender Temperatur irgendwann eine Grenze erreicht, oberhalb der es nicht mehr sinnvoll ist, von noch kleinerer Ausdehnung zu sprechen (BILLARD et al., 1971). Dann spätestens nimmt die Wärmeleitfähigkeit durch Phononen-Leitung nicht mehr so stark ab, wie dies (10.43) fordert, sondern strebt für Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt einem konstanten Wert zu (ZIMAN, 1960, SPITZER, 1970):

$$K_{\text{PH}} \longrightarrow \text{Const.} \quad (10.44)$$

Für sehr hohe Temperaturen ist also der Phononen-Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit tatsächlich wohl etwas größer, als in Abb. 10.18 eingezeichnet, sodaß die beobachtete Abweichung K_{DIFF} in dieser Temperatur wohl etwas kleiner ausfallen dürfte, als eingetragen.

Diese Vorstellung kann damit die im Bereich sehr hoher Temperaturen auftretende, vergleichsweise geringe Diskrepanz zwischen der beobachteten Abweichung K_{DIFF} und der bei 1100K angepaßten berechneten Variation des Strahlungs-Beitrags K_{RAD} in Abb. 10.21 erklären, sodaß die Temperatur-Variation $K(T)$ der experimentellen Beobachtungen am vorlie-

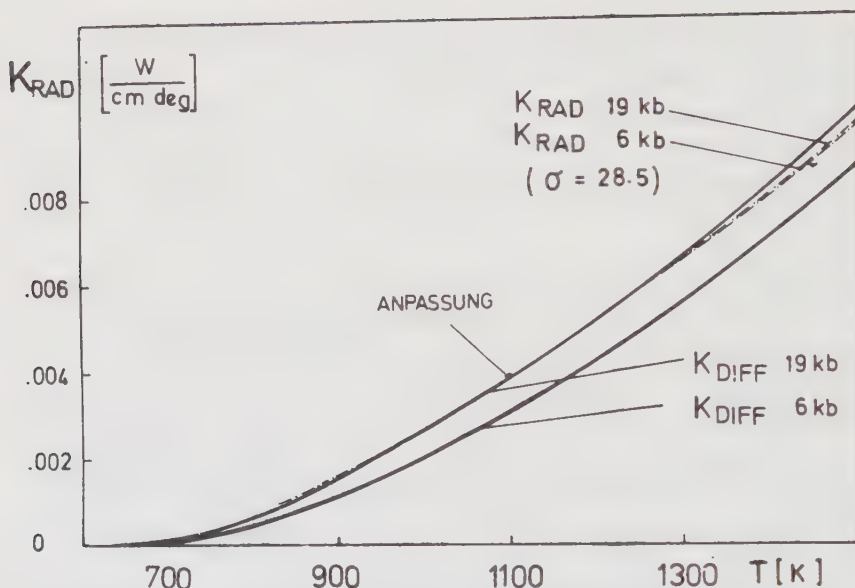


ABB. 10.21 Die beobachtete Abweichung K_{DIFF} (19 kb) der Wärmeleitfähigkeit vom zu erwartenden Phononen-Beitrag kann nach Anpassung bei 1100 K durch den Beitrag der Temperaturstrahlung K_{RAD} (19 kb) über (10.42) gut beschrieben werden. Mit derselben Anpassung (Streukoeffizient $\sigma = 28.5 \text{ cm}^{-1}$) läßt sich hingegen die bei 6 kb beobachtete Abweichung K_{DIFF} (6kb) nicht approximieren. Dazu muß der Streukoeffizient neu angepaßt werden (s. ABB. 10.20).

genden, polykristallinen, gesinterten Olivin durch ein Zusammenwirken von Phononen- und Strahlungs-Prozessen zufriedenstellend interpretiert werden kann. Dieser Umstand spricht im Nachhinein dafür, daß die den Berechnungen über (10.42) zugrundegelegte Annahme eines Konstanten Streukoeffizienten - eine diesbezügliche Begründung ist in Abschnitt 4.2.1 gegeben - gerechtfertigt ist.

Nicht ebenso direkt erklärbar wie die Phänomene der Temperatur-Variation sind allerdings die mit einer Druck-Variation verbundenen Beobachtungen.

10.1.5.4.2 Variation des Strahlungs-Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck

Werden die Berechnungen des Strahlungs-Beitrags K_{RAD} zur Wärmeleitfähigkeit mit denselben Streukoeffizienten ($\sigma=28.5$), der zur Anpassung der 19kb-Kurve K_{DIFF} (19kb) geführt hat, ausgeführt für ein Absorptions-Spektrum, das anstatt den Druck-Verschiebungen durch 19 kb denjenigen durch 6 kb ausgesetzt ist, so ergibt sich nicht die bei 6 kb beobachtete Variation der Abweichung K_{DIFF} (6 kb), sondern die zweite gestrichelte, sehr dicht unterhalb der 19 kb-Kurve K_{RAD} (19 kb) liegende Kurve K_{RAD} (6 kb).

Zur Beschreibung der beobachteten Temperatur-Variation der Wärmeleitfähigkeits-Differenz K_{DIFF} bei 6 kb und bei 12 kb über die Beziehung (10.42) muß der Streukoeffizient variiert werden. Durch Anpassung bei ebenfalls 1100K ergeben sich Streukoeffizienten von $\sigma=33$ bzw. $\sigma=38$, mit denen dann die gesamte Temperatur-Variation von K_{DIFF} auch bei diesen beiden Druck-Werten durch den Strahlungs-Beitrag K_{RAD} von (10.42) erklärt werden kann (die hier nicht eingezeichneten K_{RAD} -Kurven weisen nur dieselben unerheblichen Diskrepanzen zu den K_{DIFF} -Kurven auf, wie dies bei 19 kb der Fall ist). Die den drei Druck-Parametern 6, 12 und 19 kb entsprechenden Berechnungen sind in Abb. 10.20 unten dargestellt.

Diese Abhängigkeit des den Berechnungen durch Anpassung zugrundegelegten Streukoeffizienten σ vom Druck

$$\sigma = \sigma(p) \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial p} < 0 \quad (10.45)$$

kann durch folgende Betrachtung verständlich werden: Da σ mit steigendem Druck abfällt, wird offenbar die 'Durchsichtigkeit' der polykristallinen Probe erhöht. Die Kristallit-Grenzflächen unmittelbar umgebenden Räume, die ja wohl fast ausschließlich aus Gitterleerstellen, Fehlstellen oder atmosphärischen Einflüssen einer kristall-fremden Komponente bestehen (Rest-Porosität $< 1,5\%$), werden durch Druck-Erhöhung verkleinert und somit die für die Größe des (makroskopischen) Streukoeffizienten verantwortliche Brechung und Reflexion der Photonen

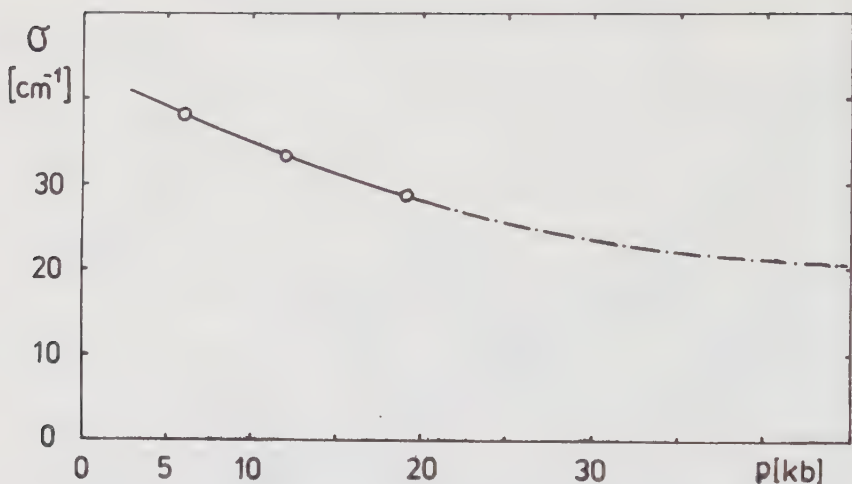


ABB. 10.22 Der sich durch Anpassung der nach (10.42) berechneten Wärmeleitfähigkeit der Temperatur-Strahlung an die experimentell beobachteten Differenzen K_{DIFF} (bei 1100 K) ergebende Streukoeffizient σ als Funktion des Druckes. Die gestrichelte Linie drückt die zu erwartende Variation bei höheren Drucken aus.

verringert. Die offenbare Reproduzierbarkeit der Wärmeleitungs-Messungen nach vorhergehender Druck-Variation weist die Beziehung (10.45) als reversibel aus, d.h. durch Druck-Anwendung, die nach dem Druck-Sinter-Prozeß der Probe geschieht, findet keine irreversible Beseitigung von streuenden Hindernissen in der Probe statt, was für die oben angegebenen Typen von Hindernissen durchaus angenommen werden darf.

Auch die in Abb. 10.23 dargestellte Linearität, mit der der Streukoeffizient bei wachsendem Druck abnimmt, ist innerhalb des hier vermessenen Druck-Bereichs mit obigen Vorstellungen vereinbar. Denn erst für weit größere Drucke dürfte - wie durch die gestrichelte Kurve angedeutet - mit einem Erreichen einer geringeren Komprimierbarkeit und damit Unterdrückbarkeit dieser streuenden Bereiche zu rechnen sein. (Da auch durch Anwendung höchster Drucke die ebenfalls streuenden Grenzflächen zwischen unterschiedlich orientierten Kristalliten nicht zu beseitigen sind, wird die gestrichelte Kurve asymptotisch einem Grenzwert $\sigma > 0$ zustreben).

Zusammen mit diesen Vorstellungen über den durch die polykristalline Probe bedingten Struktur-Effekt können also sowohl die Temperatur- als auch die Druck-Variation des Strahlungs-Beitrages zur Wärmeleitfähigkeit verstanden werden, dem damit der Grund für die beobachtete Abweichung der Wärmeleitfähigkeit vom Phononen-Anteil zugeschrieben werden muß.

10.1.6 Zu erwartende Wärmeleitfähigkeit im einkristallinen Olivin

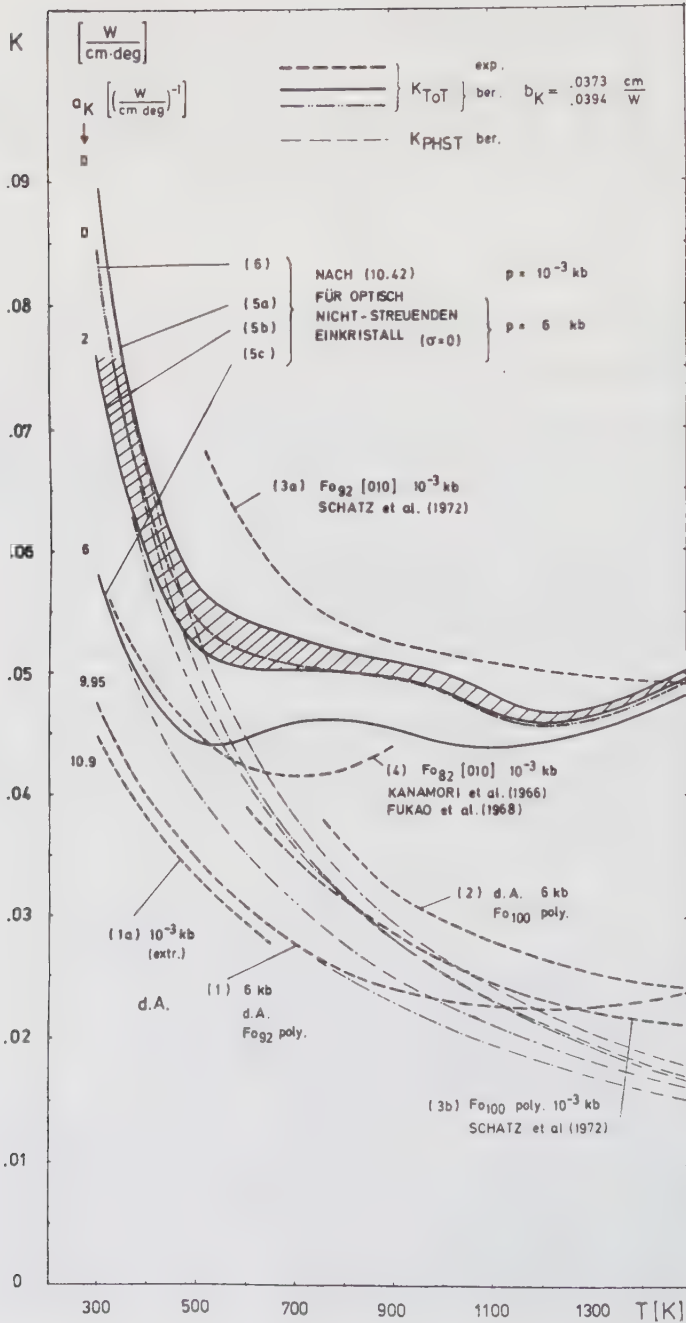
Neben den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit über die Variation der Wärmeleitfähigkeit bei veränderlicher Temperatur und verschiedenen Drucken am polykristallinen, gesinterten Olivin Fo_{92} (Kurve (1) in Abb. 10.23) liegen für den einkristallinen Olivin die von SCHATZ et al. (1972) direkt bestimmten und die von FUKAO et al. (1968) über KANAMORI et al.'s (1966) Messungen der Temperaturleitfähigkeit D berechneten Wärmeleitfähigkeiten bei Null-Druck vor. (Kurven (3a) bzw (4)). Diese Meßergebnisse an Einkristallen zeichnen sich unabhängig von ihrer Temperatur-Variation besonders bei hohen Temperaturen durch deutlich größere Wärmeleitfähigkeiten aus als die in Kurve (1) wiedergegebenen Werte des polykristallinen Materials bei 6kb oder gar die auf Null-Druck (10^{-3} kb) extrapolierten Werte der Kurve (1a).

Trotz der Unsicherheiten, die mit der schon in Abschnitt 10.1.1.1 diskutierten Problematik der Meßmethoden obiger Autoren verbunden sind, muß davon ausgegangen werden, daß unter den Ursachen dieser Diskrepanzen neben

1. den unterschiedlichen Meßmethoden und
2. dem unterschiedlichen Fayalit-Gehalt

ganz besonders

3. der unterschiedliche kristalline Proben-Zustand zu suchen ist. Dafür sprechen zum Einen die außerordentlich große Differenz der Meßkurven (1a) und (3a), die sich durch gleichen Fayalit-Gehalt auszeichnen, und zum anderen der Umstand, daß die ebenfalls von SCHATZ et al. (1972) mit der-



selben Meßmethode, die zu den hohen Werten (3a) geführt hat, festgestellte Leitfähigkeit der polykristallinen Fe_{100} -Probe (3b) der bei dem vorliegenden polykristallinen Material beobachteten Wärmeleitfähigkeit (1a) besonders bei höheren Temperaturen sehr nahe kommt und damit gegenüber den Werten von (3a) eine ebenso hohe Differenz aufweist, als wie sie zwischen den mit unterschiedlichen Meßmethoden erhaltenen Kurven (1a) und (3a) besteht. Daß bei hohen Temperaturen die niederen Leitfähigkeitswerte der von SCHATZ et al. angegebenen Kurve (3b) für das polykristalline Material typisch sind, zeigt die annähernde Übereinstimmung mit der Meßkurve (2), die die in dieser Arbeit bestimmte und in Abschnitt 10.2 vorgestellte Variation der Wärmeleitfähigkeit von gesintertem Forsterit darstellt. (Die Übereinstimmung ist sicherlich besser, als dies die beiden Kurven (2) und (3b) vermuten lassen, denn in deren Differenz steckt auch der Effekt des unterschiedlichen Drucks von 6kb).

Es liegt im Anspruch der vorliegenden Arbeit, aufgrund der Kenntnisse vom Beitrag der Phononen als auch der Berechnungen über den Beitrag der Photonen zum Wärme-Transport unter Zuhilfenahme des qualitativen Aussagewertes oben beschriebener Diskrepanzen eine Beschreibung der im einkristallinen Olivin vorherrschenden Leitfähigkeitsverhältnisse zu geben.

Sollen aufgrund der experimentellen Untersuchungen und der theoretischen Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit am polykristal-

ABB. 10.23 Variation der totalen Wärmeleitfähigkeit K_{TOT} mit veränderlicher Temperatur, beobachtet an polykristallinen und einkristallinen Olivinen. Für optisch nicht-streuende Einkristalle ($\sigma=0$) ist K_{TOT} aus der Summe des alleine durch Phononen-Streuung bedingten Leitfähigkeitsbeitrages K_{PHSR} und des Strahlungsbeitrages nach (10.42) berechnet worden. Dabei basieren die Berechnungen auf den hier am Polykristall gemessenen b_K -Werten und zeigen für niedrigere Temperaturen eine starke Abhängigkeit von dem als Parameter angegebenen Wärmewiderstand a_K am Temperatur-Nullpunkt. Für reale Einkristalle ($a_K > 0$) wird die Leitfähigkeit innerhalb des schraffierten Bereiches erwartet. Die Extrapolation auf solch hohe Leitfähigkeiten wird durch die experimentellen Beobachtungen (3a) von SCHATZ et al. gestützt.

linen, gesinterten Material Aussagen gemacht werden über Größe und Variation der Wärmeleitfähigkeit mit Temperatur oder Druck, im Falle des Einkristalls, dann sind bei diesem Übergang zunächst vor allem zwei Punkte zu beachten: Die hauptsächlich durch die Existenz der Kristallitgrenzen bei der polykristallinen Probe bedingte

1. Streuung der Photonen beim Energie-Transport (optische Streuung) - sie drückt sich durch entsprechend großen Streueffizienten aus -
2. Streuung der Phononen beim Energie-Transport (Störstellen-Streuung) - sie drückt sich aus durch entsprechend großen Wärmewiderstand am Temperatur-Nullpunkt a_K (s.10.1), bzw. durch dessen Kehrwert, die durch Gitterfehlstellen bedingte fiktive Leitfähigkeit κ_{GF} (s. Abb. 10.5) -

sind beim Einkristall weit weniger gewichtige Vorgänge, da in diesem Falle wegen des Fehlens der Kristallitgrenzen die streuenden Störstellen beschränkt bleiben auf Leer- und Zwischen-Gitterstellen, Verunreinigungen, Versetzungen, Isotope oder mikroskopische Fremdeinschlüsse (z.B. CO_2 -Gasbläschen). Beim idealen Einkristall treten auch solche Störstellen nicht auf und die zugehörigen Grenzwerte der beiden Streugrößen sind

$$\sigma = 0 \quad , \quad (\text{idealer Einkristall}). \quad (10.47a)$$

$$a_K = 0. \quad (10.47b)$$

Mit Hilfe der Ergebnisse von Messungen bei niedrigstem Druck (6kb) über den Phononen-Beitrag, der sich aus der Geradlinigkeit der Variation des Wärmewiderstands (10.1)

$$\kappa_{PHST}^{-1} = a_K + b_K T \quad (10.48)$$

im Bereich niederer Temperaturen ergibt, und mit Hilfe des über (10.42) berechenbaren Beitrags der Temperatur-Strahlung sind zunächst für den obigen Streuzentren-freien Idealfall unter Verwendung von (10.47a,b) die in Kurve (5a) dargestellten Werte bestimmt worden. Basierend auf dem experimentellen Ergebnis des Beitrages durch reine Phonon-Phonon-Streuung (10.9a)

$$\kappa_{PH}^{-1} = b_K T \quad (10.49)$$

die sich in der Druck-abhängigen Größe

$$b_K = b_K(p)$$

ausdrückt (s.TAB. 10.1) und vom Proben-Zustand (polykristallin

einkristallin) unabhängig betrachtet werden muß, gibt die Kurve (4a) dennoch die Temperatur-Variation der maximal zu erwartenden Wärmeleitfähigkeit des Olivins $\text{Fe}_{92}\text{Fa}_{08}$ im einkristallinen Zustand bei 6kb wieder. Aufgrund der den Werten der Tab. 10.1 entnehmbaren Linearität der Druck-Abhängigkeit (10.49a) läßt sich darüber hinaus auf die bei Null-Druck zu erwartende maximale Wärmeleitfähigkeit des Idealkristalls extrapolieren. (Kurve 6).

Im realen Einkristall finden sich außer den Kristallit-Grenzflächen in der Regel alle oben erwähnten Störstellen, an denen die Phononen gestreut werden können. Diese Streuung drückt sich in einem endlichen Wärmewiderstand am Temperatur-Nullpunkt aus:

$$a_K > 0 \quad (\text{realer Einkristall}). \quad (10.50)$$

Die in Abb. 10.5 dargestellte Variation von $a_K \equiv K_{GF}^{-1}$ mit veränderlichem Druck p , die am vorliegenden polykristallinen Material beobachtet worden ist, deutet nun darauf hin, daß für sehr hohe Drücke ($p \approx 50$ kb) selbst bei Anwesenheit der (durch den Druck nicht beseitigbaren) streuenden Kristallit-Grenzflächen dieser Wärmewiderstand nicht größer als ca 6 W/cm deg ist (s. auch Abschnitt 10.1.2). Zugleich bedeutet dies, daß beim Übergang zum realen Einkristall durch das Wegfallen der Streuung an den Kristallit-Grenzflächen der Wärmewiderstand a_K noch deutlich kleiner sein wird, als die Relation

$$a_K < 6 \text{ (W/cm deg)}^{-1} \quad (10.50a)$$

angibt.

Aus diesem Grunde darf angenommen werden, daß die Temperatur-Variation der Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem Olivin $\text{Fe}_{92}\text{Fa}_{08}$ bei einem Druck von 6 kb etwa innerhalb des schraffierten Bereichs liegt, der von den beiden berechneten Kurven (5a) und (5b) eingegrenzt wird. (10.51)

Selbst bei einer für einen Einkristall so unrealistisch hohen Störstellen-Dichte, wie sie mit der durch $a_K = 6 \text{ (W/cm deg)}^{-1}$ gekennzeichneten Existenz von Kristallit-Grenzflächen verbunden wäre, würde Kurve (5c) eine Variation der Wärmeleitfähigkeit voraussagen, die nicht erheblich von (5b) abweicht.

Den Berechnungen (5a,b,und c) ist weiterhin folgendes zu entnehmen:

1. Die Extrapolation des an der vorliegenden polykristallinen Probe durch starke optische Streuung erheblich reduzierten, identifizierten Strahlungs-Beitrages K_{RAD} zur Wärmeleitung in Abb. 10.19 auf den weit größeren Beitrag K_{RAD} im Falle des optisch nicht-streuenden Einkristalls ($\nabla=0$) scheint durch die von SCHATZ et al. (1972) experimentell bestimmten hohen Leitfähigkeitswerte der Kurve (3a) gerechtfertigt. Denn die in Abschnitt 10.1.1.1 diskutierte Problematik von SCHATZ et al.'s Meßmethode ist für hohe Temperaturen weit weniger erheblich als für niederere, bei denen die mittlere freie Weglänge der Photonen sehr groß wird, so daß im Bereich hoher Temperaturen, wo der Strahlungs-Beitrag erst ins Gewicht fällt, die Meßwerte (2a) dieser Autoren einen guten Anhaltspunkt zu bieten vermögen.
2. Aufgrund des Umstandes, daß in (10.48) die allein durch Streuung von Phononen bedingte Wärmeleitfähigkeit K_{PHST} bei niederen Temperaturen stark, bei hohen Temperaturen dagegen wenig vom Wärmewiderstand a_K abhängt (strichpunktierte Äste der Kurven (5a, b und c) spielt bei der Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen die Kenntnis dieses Wärmewiderstandes a_K eine weit geringere Rolle, als dies bei niederen und gemäßigten Temperaturen der Fall ist.
(Daß SCHATZ et al.'s Meßkurve (3a) sich im Bereich niederer Temperaturen nicht dem Phononen -Beitrag K_{PHST} der Kurve (6) - oder bei endlichen $a_K > 0$ einer noch darunter liegenden Kurve - annähert, sondern weit größere K-Werte angibt, ist im Lichte der in Abschnitt 10.1.1.1 diskutierten Problematik ihrer Meßmethode zu verstehen).

Um im Rahmen der bisher entwickelten Vorstellungen die ebenfalls für den Einkristall bestimmten, aber vergleichsweise niederen Wärmeleitfähigkeitswerte der Kurve (4) zu interpretieren, kann folgendermaßen argumentiert werden: Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen dieser Arbeit an Olivin Fo_{92} und an Olivin Fo_{100} (s. Abschnitt

10.2) weisen mit den unterschiedlichen Werten $b_K = 0.037 \frac{\text{cm}}{\text{W}}$ bzw. $b_K = 0.0340 \text{ cm/W}$ (jeweils bei 6kb) für die Temperatur-Variation allein des durch Phonon-Phonon-Streuung erzeugten Widerstandes (10.49) auf eine Abhängigkeit dieser Größe b_K vom Fayalit-Gehalt hin

$$b_K = b_K (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) . \quad (10.52)$$

Eine lineare Extrapolation mit Hilfe der beiden obigen b_K -Werte auf den Olivin Fo_{82} liefert $b_K (\text{Fo}_{82}, 6\text{kb}) = 0.0414 \text{ cm/W}$. Unter zusätzlicher Beachtung der Tatsache, daß die Fe^{2+} -Ionen nicht Gitter-periodisch eingebaut, sondern statistisch auf den Plätzen $M(1)$ und $M(2)$ verteilt sind (BURNS, 1970, s. Abschnitt 9.1.2), kann gesagt werden, daß sich unabhängig vom Effekt sonstiger Störstellen der zunehmende Fayalit-Gehalt in einer Zunahme des Widerstandes a_K am Temperatur-Nullpunkt bemerkbar macht, d.h.

$$a_K = a_K (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) . \quad (10.53)$$

Da weiterhin nach den Untersuchungen des optischen Absorptions-Spektrums von BURNS (1970) innerhalb der Olivin-Reihe von Fo_{02} - Fa_{98} bis Fo_{92} - Fa_{08} keine bemerkenswerte Verbreiterung des Fe^{2+} -Bandes bei ca. 1.1 eV mit zunehmendem Fayalit-Gehalt zu beobachten ist - sondern lediglich eine geringfügige Verschiebung des Fe^{2+} -Peaks, der hier nicht weiter beachtet zu werden braucht - lassen sich die bisherigen Berechnungen des Strahlungs-Beitrages K_{RAD} zunächst bei gemäßigten Temperaturen auch auf den Olivin Fo_{82} im Sinne einer Abschätzung anwenden.

Mit Hilfe dieses Strahlungs-Beitrages (bei $T = 0$), des oben extrapolierten b_K -Wertes und eines angenommenen Wertes $\bar{a}_K = 2 \text{ cm deg/W}$, der im Falle des Olivins Fo_{92} zur unteren Grenzkurve (5b) geführt hat, läßt sich für den Fo_{82} z.B. bei 600K eine Wärmeleitfähigkeit von $K = 0.047$ berechnen. Wird nun noch berücksichtigt, daß von diesem Betrag noch ein der Druck-Differenz von 6kb entsprechender weiterer Betrag abzuziehen ist, dann zeigt dieses Beispiel, daß die bisher entwickelten Vorstellungen, die die hohen Leitfähigkeitsunterschiede zwischen einkristallinem und polykristallinem Fo_{92} zu erklären vermögen, ebenso geeignet sind, die weniger hohe Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem $\text{Fo}_{82}\text{Fa}_{18}$ verstehen zu lassen.

10.1.7 Zum Problem der Anisotropie und den Leitfähigkeits-Verhältnissen unter den Bedingungen des Erdinnern

Die im vorhergehenden Abschnitt angestellten interpretierenden Überlegungen können nicht so verstanden werden, daß sich etwa aus den am polykristallinen Material gewonnenen Daten eine genaue quantitative Beschreibung der Variation der Wärmeleitfähigkeit herleiten ließe, wie sie an einkristallinem Material erwartet werden würde. Denn Messungen am Einkristall sind gekennzeichnet durch Effekte der Anisotropie. Leider liegen bis heute für den Olivin keine experimentellen Untersuchungen der Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit vor. Zwar haben nun SCHLOESSIN et al. (1972) an Enstatit-Einkristallen Phononen-Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit gefunden, die in Richtung der c-Achse gemessen, diejenigen der anderen Richtungen um den Faktor 2 übertreffen, jedoch ist für Olivin eine weit weniger hohe Anisotropie zu erwarten. Denn diese Annahme legt zum einen den Unterschied der beiden Gittertypen nahe: Während die weitaus größte Wärmeleitfähigkeit beim Enstatit (in c-Richtung) an die großen Kopplungskräfte unter den Tetraedern der SiO_4 -Ketten parallel zur c-Richtung gebunden ist, fehlt beim Olivin als Insel-Silikat eine in diesem Gitterdynamischen Sinne zu verstehende ausgeprägte Vorzugsrichtung (s. Abschnitt 9.1). Zum anderen sind die experimentell an Olivin Fo_{92} -Einkristallen beobachteten Anisotropien der Geschwindigkeiten der als Grenzfall großer Phononen-Wellenlängen interpretierbaren seismischen Wellen v_p und v_s relativ klein. Mit 22% wird die maximale Abweichung zwischen den Kompressionswellen-Geschwindigkeiten v_p in c-Richtung und v_p in b-Richtung registriert (KUMAZAWA, 1969). Wird nun zusätzlich noch berücksichtigt, daß bei Wärmetransport-Prozessen oberhalb der Raumtemperatur nicht nur Phononen-Moden angeregt sind, deren Ausbreitungsvektoren q in Richtung des Temperatur-Gradienten oder des resultierenden Wärmefflusses liegen, sondern der Wärmetransport durch Streuprozesse von Phononen dieser Moden mit Phononen beliebig gerichteter Ausbreitungsvektoren zustande kommt, dann ist für die Wärme-

leitung eine noch kleinere Anisotropie zu erwarten, als sich dies im Falle der seismischen Geschwindigkeiten ausdrückt. Deshalb ist insgesamt

anzunehmen, daß die Anisotropie bei Energietransport-Prozessen im Olivin gering (10.54) ist.

Wird zusätzlich beachtet, daß dem Phononen-Beitrag im Einkristall bei sehr hohen Temperaturen nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt, und eine starke Anisotropie des Strahlungs-Anteils der Wärmeleitung nur durch eine in Wirklichkeit nicht vorhandene Vorzugsrichtung in der räumlichen Verteilung der Fe^{2+} -Zentren induziert werden könnte, dann ist die Annahme (10.54) besonders für hohe Temperaturen berechtigt.

Obwohl nun unter diesem Gesichtspunkt einer als gering zu erwartenden Anisotropie die Überlegungen und Kalkulationen in Abschnitt 10.1.6 auch in guter Näherung als quantitativ-interpretierende Abschätzung im beliebig orientierten Einkristall betrachtet werden dürfen, sollen hier doch kurz diejenigen Vorstellungen erwähnt werden, die heute über eine mögliche bevorzugte Ausrichtung des Olivins im oberen Mantel oder der unteren Kruste zur Diskussion stehen.

Schon seit den refraktions-seismischen Experimenten von HESS (1964) und aufgrund später in größerer Zahl folgender Untersuchungen (u.a. RAITT et al., 1969, MORRIS et al., 1969) scheint es festzustehen, daß unter den Ozean-Rücken, und ganz besonders ausgeprägt unter 'spreading'-Zentren und unter 'transform faults' Anisotropien der Geschwindigkeit von Kompressionswellen existieren. So werden senkrecht zu Achsen von 'spreading'-Zentren Geschwindigkeiten beobachtet, die bis zu 8% höher sind als diejenigen parallel dazu. Nach Modell-Vorstellungen von FRANCIS (1969), CANN (1970) und WHITMARSH (1971) kann die unmittelbar unter der MOHO-Diskontinuität lokalisierte Anisotropie dadurch erklärt werden, daß den Olivin-Kristallen in dieser Tiefe eine weiträumige Ausrichtung zugesprochen wird, induziert durch Konvektionsbewegungen, deren Strömungslinien horizontal und senkrecht zur Achse des 'spreading'-Zentrums angenommen werden. Da nämlich aufgrund der Labor-Experimente von RALEIGH (1968) über die plastische Deformation von Oli-

vin bekannt ist, daß bei diesem Mineral in Gegenwart geologischer Scherspannungsraten und bei entsprechenden Drucken und Temperaturen der vorherrschende Gleitmechanismus in einem Abgleiten parallel zur kristallographischen a-Achse besteht, meinen CROSSON und CHRISTENSEN (1969) über eine Abschätzung davon ausgehen zu können, daß die a-Achse der Olivin-Kristalle an der MOHO erstens senkrecht zur Achse der 'spreading'-Zentren stehen, zweitens etwa 10° gegen die Horizontale geneigt sind.

Auch ist nach neueren Analysen durch BAMFORD (1973) von refraktions-seismischen Messungen in West-Deutschland über eine nachweisbare Anisotropie der Geschwindigkeit der Kompressionswellen unter der kontinentalen MOHO berichtet worden, die Werte bis zu 5% erreichen soll.

WHITMARSH's Experimente am Reykjanes Rücken zeigen, daß es auch 'spreading'-Zentren gibt, bei denen die seismische Anisotropie fehlt, was nach diesem Autor immer dann zu erwarten ist, wenn die Drift-Geschwindigkeit der Lithosphärenplatte relativ gering ist.

Zwar ist nach CHRISTENSEN (1972) auch für die untere Kruste in mehreren refraktions-seismisch vermessenen Gebieten der Erde (u.a. Nord-Pazifik, Hawai-Rücken und Süd-Atlantik) von der Existenz einer Anisotropie der Geschwindigkeit seismischer Wellen auszugehen, doch macht dieser Autor nicht, wie im Falle des oberen Mantels, eine bevorzugte Orientierung des Olivins dafür verantwortlich, sondern diejenige von Amphibolit.

Diesen Betrachtungen können nun im Hinblick auf die vorliegende Arbeit folgende Punkte entnommen werden.

1. Die Beträge der beobachteten seismischen Anisotropien sind mit maximal 8% gering. Besonders bei höheren Temperaturen, wo Temperatur-Strahlung einen wesentlichen Anteil am Wärmetransport spielt, ist deshalb aufgrund schon oben erwähneter Argumentationen eine noch geringere Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit für die Olivin-Komponente des Mantel-Materials anzunehmen.

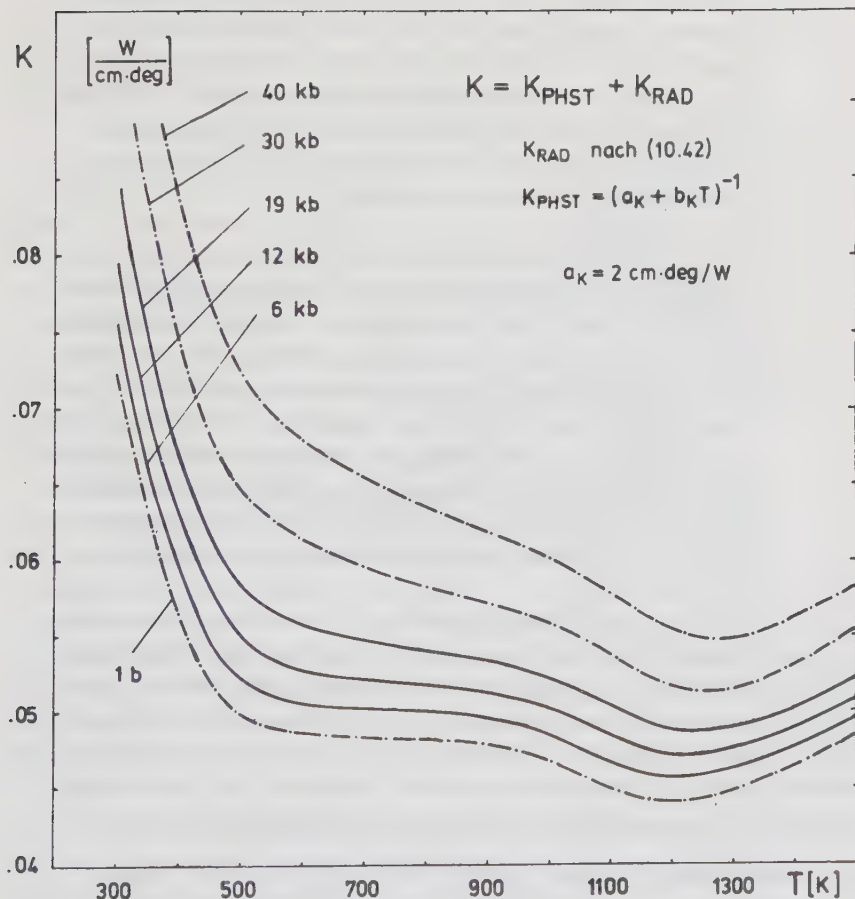


ABB. 10.24 Für den modellartigen 'Riesen-Polykristall' $Fe_{0.92}Fe_{0.08}$ berechnete Variation der Wärmeleitfähigkeit K mit veränderlicher Temperatur bei verschiedenen Drücken.
 K_{RAD} Anteil der Temperatur-Strahlung,
 K_{PHST} Anteil der Phononen durch reine Phononen-Phononen-Streuung.
 Die b_K -Werte sind den vorliegenden Messungen am polykristallinen Material entnommen. Für 10^{-3} , 30 und 40 kb sind die b_K -Werte extrapoliert.

2. Die Beobachtungen seismischer Anisotropie sind bislang auf wenige Regionen beschränkt und beziehen sich nur auf Tiefen in der Nähe der MOHO-Diskontinuität. In größeren Tiefen, in denen geringere Scherspannungen angenommen werden können, ist nach oben zitierten Modellen auch mit noch geringeren Anisotropien sowohl der seismischen als auch der thermischen Größen zu rechnen.

Wird nun vorausgesetzt, daß Olivin im oberen Erdmantel in Kristallen vorliegt, deren durchschnittliches Volumen die Maße nicht wesentlich unterschreitet, die für die Kristallite in den an der Erdoberfläche vorzufindenden Olivin-Bomben beobachtet werden (Durchmesser 2-10 mm), dann kann nach den obigen Ausführungen im weiteren in guter Näherung von einem modellartigen 'Riesen-Polykristall' ausgegangen werden, wenn es darum geht, die Wärmeleitfähigkeit der Olivin-Komponente im Erdinneren abzuschätzen.

Im Unterschied zu der polykristallinen Probe im Labor zeichnet sich dieser modellartige 'Riesen-Polykristall' dadurch aus, daß Kristallit-Grenz-Effekte vernachlässigbar bleiben, da die mittlere freie Weglänge der Phononen und Photonen nicht durch die Kristall-Durchmesser, sondern durch Temperatur-abhängige Kristallgitter-eigene Prozesse und durch den Chemismus bestimmende Verunreinigungen begrenzt werden.

Für verschiedene Drucke sind in Abb. 10.24 die für solche Olivin Fo_{92} -'Riesen-Polykristalle' zu erwartenden Variationen der Wärmeleitfähigkeit bei veränderlicher Temperatur zusammengestellt. Dabei liegt allen Berechnungen mit dem Wärme-widerstand $\alpha_K = 2 \text{ cm} \cdot \text{deg/W}$ ein Wert zugrunde, der nach den Betrachtungen des vorigen Abschnitts anzunehmen, sinnvoll ist.

10.2 Synthetischer Olivin Fo₁₀₀

Die Untersuchung des synthetisierten Forsterit ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zu verstehen als experimentelle Grundlage zur Ergänzung der Vorstellungen über das Leitfähigkeits-Verhalten von Olivinen, sondern ist in erster Linie gedacht als Möglichkeit, einen Vergleich zu erhalten zwischen den mit der hier verwendeten Meßmethode erzielten Ergebnissen und denjenigen anderer Autoren. Synthetischer Forsterit ist zu diesem Zweck als Standard geeignet, weil mit ihm eine Probe vorliegt, die in Gegensatz zu natürlichem Olivin frei von Verunreinigungen ist (Effekte allerdings, die mit unterschiedlicher Porosität unter den Proben verschiedener Autoren verbunden sind, lassen sich auch hier nicht vermeiden).

Aufgrund dieses begrenzten Anspruches sind lediglich Messungen über die Variation der Wärmeleitfähigkeit K bei veränderlicher Temperatur durchgeführt worden. Sie lassen sich mit denen anderer Autoren zufriedenstellend zuverlässig vergleichen. (Messungen der Temperaturleitfähigkeit D von FUJISAWA et al. (1968) kommen als Vergleichsmöglichkeit nicht in Frage, da diese Autoren, wie in Abschnitt 10.1.1.1 erwähnt und in Anhang A.5 bewiesen, ein fehlerhaftes Auswertungskalkül ihrer Meßmethode zugrundelegen).

10.2.1 Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Variation der Wärmeleitfähigkeit K mit veränderlicher Temperatur bei einem Druck von 6 kb ist in Abb. 10.25 dargestellt (Kurve 1). Ohne diese Variation genau zu diskutieren, kann für die Probe mit 2.8% Restporosität festgestellt werden, daß der Wärmewiderstand K^{-1} bis zu etwa 850 K allein durch die Streuung von Phononen untereinander und an Störstellen bestimmt ist (K_{PHST}^{-1}). Bei höheren Temperaturen überlagert sich ein Wärmeleitungs-Beitrag durch Temperatur-Strahlung, der analog zu den Ergebnissen am Olivin Fo₉₂ Fa₀₈ sehr schnell mit der Temperatur ansteigt.

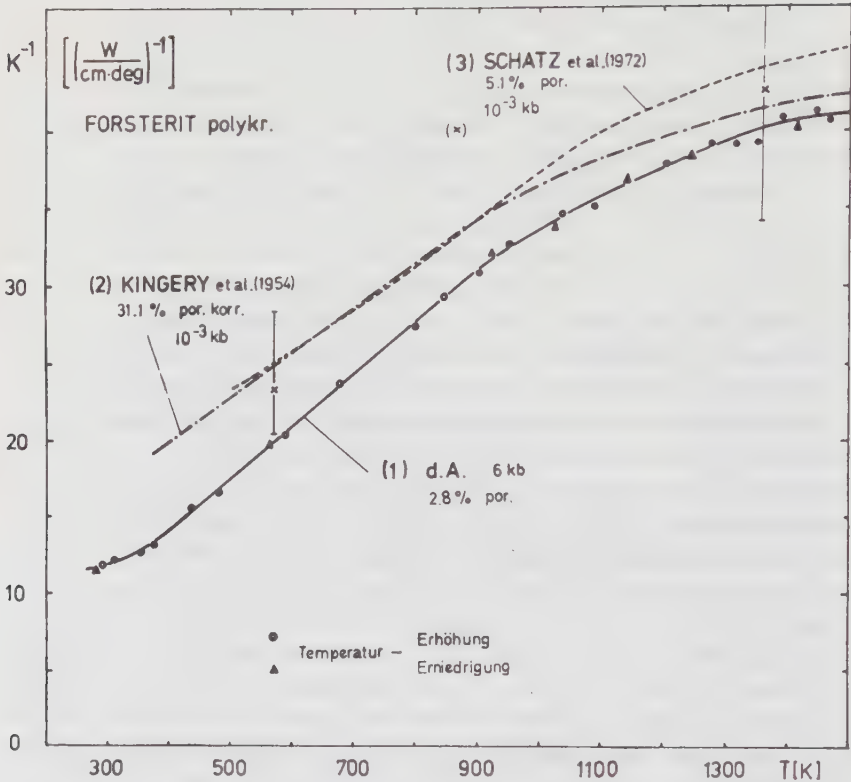


ABB. 10.25 Variation des Wärmewiderstandes von polykristallinem, synthetischem Forsterit mit veränderlicher Temperatur bei 6 kb nach dieser Arbeit (d.A.). Im Vergleich dazu die Meßergebnisse anderer Autoren bei Null-Druck, mit unterschiedlichen Meßmethoden bestimmt

Abweichend von den Ergebnissen am Olivin $\text{Fo}_{92}\text{-Fa}_{08}$ (Abb. 10.1) zeigt die Forsterit-Probe auch in der Nähe der Raumtemperatur eine Abweichung von der linearen Variation

$$K_{\text{PHST}}^{-1} = a_K + b_K T \quad (10.55)$$

Dies mag dadurch verständlich werden, daß zum einen die Theorie eine Gültigkeit der Beziehung (10.55) nur für Temperaturen oberhalb der DEBYE-Temperatur Θ_D beansprucht

($T \geq \Theta_D$), und zum anderen nach vergleichenden Berechnungen von KUMAZAWA et al. (1969) die DEBYE-Temperatur von Forsterit mit $\Theta_D = 750$ K etwas höher liegt als diejenige von Olivin Fo_{92} ($\Theta_D = 730$ K). Für fallende Temperaturen unterhalb 300 K ist hier wie bei allen Festkörpern zu erwarten, daß der Wärmewiderstand ein Minimum erreicht, was mit der vorliegenden Abweichung vereinbar ist.

Die Wärmeleitfähigkeit innerhalb des durch (10.55) beschreibbaren Temperaturbereichs (370-900K) ist gekennzeichnet durch die beiden Werte

$$\begin{aligned} b_K &= 0.0340 \quad \text{cm/W} \\ a_K &= 7.2 \quad \text{cm-deg/W} \end{aligned} \quad \text{bei 6 kb.} \quad (10.55a)$$

Beim Vergleich der Meßwerte der vorliegenden Arbeit (Kurve (1)) mit denjenigen von SCHATZ et al. (1972) (3) und von KINGERY et al. (1954) (2) ist zunächst zu berücksichtigen, daß diese Autoren ihre Experimente bei Null-Druck durchgeführt haben. Eine genaue Übereinstimmung der verschiedenen Ergebnisse läßt sich allerdings auch nach Durchführung einer Druck-Korrektur nicht erreichen, die sich etwa an der in Abb. 10.1 für den Olivin Fo_{92} dargestellten Extrapolation auf $p=1$ b orientieren müßte.

Da zumindest im niederen Temperatur-Bereich die von KINGERY et al. und auch die hier verwendete Meßmethoden vergleichsweise unproblematisch sind, muß davon ausgegangen werden, daß die Wärmeleitfähigkeiten bei der hohen Porosität der von KINGERY et al. vermessenen Probe (31%!) nicht zufriedenstellend genau auf Null-Porosität korrigiert werden konnte. Denn diese Autoren sind darauf angewiesen, in der von ihnen zur Korrektur verwendeten Beziehung (LOEB, 1954) einen additiven, den Wärmewiderstand senkenden Beitrag zu unterschlagen, da ihnen Verteilung, Größe und Gestalt der Poren nicht bekannt sind. Während dieser Beitrag bei kleiner Porosität ($< 10\%$) in der Regel vernachlässigbar bleibt (PARROTT et al., 1975), kann er bei höheren Porositäten erheblich ins Gewicht fallen.

Zu einem Vergleich mit den Ergebnissen von SCHATZ et al.

(1972) ist zunächst zu sagen, daß die von diesen Autoren angegebenen systematischen Unsicherheiten ihrer Meßpunkte (s. eingezeichnete Fehlerbalken) und auch deren Streuung um die angegebene Kurve (3) vergleichsweise groß sind (Der Grund liegt neben den experimentellen Unsicherheiten der Meßmethode auch in dem verwendeten komplizierten Auswertungskalkül, das auf einigen nicht unproblematischen Näherungen basiert). Durch Unterschlagen nur eines einzigen ihrer Meßwerte könnte die Meßkurve (3) um einen derart großen Betrag zu geringen Wärmewiderständen hin verschoben werden, daß sie unter zusätzlicher Berücksichtigung der Porositäts- und Druck-Unterschiede mit den hier erhaltenen Meßergebnissen in guter Übereinstimmung läge.

Zusammenfassend kann damit davon ausgegangen werden, daß die mit der vorliegenden Meßmethode erhaltenen Wärmeleitfähigkeiten nicht in nennenswertem Widerspruch zu den Ergebnissen der anderen genannten Autoren stehen.

10.3 Gebraunnter Pyrophyllit

In den Abschnitten 9.2.2.-4 wurde ausführlich dargestellt, welche möglichen Veränderungen das Mineral Pyrophyllit beim Brennen an Luft oder beim Druck-Sintern während des Experimentes bezüglich Zusammensetzung und Struktur erfahren wird. Im Rahmen der hier vorzustellenden Ergebnisse soll einmal am Beispiel einer jungfräulichen Meßkurve - ausgehend von der irreversiblen Zerstörung einer Pyrophyllit-ähnlichen Struktur - gezeigt werden, wie die thermischen Leitfähigkeiten auf Phasen-Umwandlungen reagieren, oder umgekehrt, wie die Diskussion der Leitfähigkeits-Variation mögliche Hinweise auf Phasen-Umwandlungen zu geben vermag, zum andern sind die sich als reproduzierbar erweisenden Leitfähigkeiten des für die Olivin-Vermessung wichtigen Druck-Übertragenden gesinterten Materials von Hauptinteresse.

10.3.1 Bestimmung der Anisotropie der Wärmeleitung

Von den vom Hersteller gelieferten Pyrophyllitquadern wurden parallel zu den Begrenzungsflächen 3mm dicke Kreis-Scheiben von ca 10cm Durchmesser abgesägt und auf diese eine dünne Schicht Stearin aufgetragen. Eine im Zentrum angesetzte Löt-Holbenspitze ließ das Wachs entsprechend der Lage der Anisotropie-Ellipsen schmelzen, so daß eine genaue Vermessung nach dem Abkühlen möglich war. Auf diese schon von CARTE (1955) vorgeschlagene Weise, konnte die Lage der in Abschnitt 9.2.2 beschriebenen Ebene der größten Wärmeleitfähigkeit ermittelt und die Teile so gedreht werden, daß die Zylinder-Achse dazu senkrecht gerichtet war.

10.3.2 Irreversible Änderungen der thermischen Eigenschaften

Um den Pyrophyllit zu entwässern, werden sämtliche Teile zunächst an Luft 5 Stunden bei $T_D=875K$ gebrannt. Eine GUINIER-Aufnahme zeigt, daß nach diesem Brennvorgang entsprechend den Beobachtungen von CARTE (1955) eine Pyrophyllit-ähnliche Struktur erhalten geblieben ist, die nach den analogen Untersuchungen McKENZIE's (1969) an Kaolin wohl als Meta-Pyrophyllit bezeichnet werden darf. Diese Substanz wurde bei Raumtemperatur T_R einem Druck von 5kb ausgesetzt, dieser 3h bei T_R gehalten und dann schrittweise die Temperatur erhöht.

10.3.2.1 Die thermischen Leitfähigkeiten K und D

In den Abbn. 10.26 und 10.27 sind die jungfräulichen Variationen (jfr.) der beiden thermischen Leitfähigkeiten mit steigender Temperatur dargestellt. Dabei sind die Kehrwerte aufgetragen, um verifizieren zu können, inwieweit das Phononen-Leitungs-Gesetz K^{-1} (oder $D^{-1}) \sim T$ (3.31) erfüllt ist.

Unter Einbeziehung des Meßfehlers kann festgestellt werden, daß leichte Abweichungen von dieser etwa bei Olivin in einem weiten T-Bereich beobachtbaren Linearität in Richtung größerer K-, D-Werte hier schon bei $T_1=450-500K$ vorliegen. Die Tendenz dieser ersten Abweichungen kehrt sich ca. bei $T_2=750K$ um, sodaß bei etwa $T_3=900-950K$ ein relatives Minimum der Wärmeleitung erreicht wird. Von hier an steigt sie wieder deutlich an, um schließlich ab einem ausgeprägten relativen Maximum bei $T_4 \approx 1200K$ steil auf ein absolutes Minimum bei $T_5 \approx 1350K$ abzufallen. Bei $T_6 \approx 1400-1450K$ kann ein "Sättigungs"-Wert festgestellt werden.

Diese Variationen der Wärmeleitung werden verständlicher durch die zusätzliche Betrachtung der Abbildungen 10.28-30.

10.3.2.2 Identifizierung der Umwandlungsprodukte, spezifische Wärme und Dichte

Das Produkt von spezifischer Wärme c_p und Dichte ρ kann unmittelbar der Beziehung (2.9a) in der Form

$$c_p \rho = \frac{K}{D} \quad (10.56)$$

entnommen werden. Diesem Produkt alleine, das etwa bei T_4 einen echten maximalen Wert annimmt, ist allerdings keine Information über die physikalischen Vorgänge zu entnehmen, die die obigen vielfältigen Variationen der Wärmeleitung verursachen. Stattdessen wurde für $T > T_3$ die spezifische Wärme c_p und daraus dann ρ selbst berechnet. Hierzu notwendig ist die Identifizierung des bei T_6 erzeugten Endproduktes.

Da Röntgen-Diagramme von diesem Endprodukt (es wurden mehrere solche unter identischen Verhältnissen hergestellte Endprodukte mit gleichem Ergebnis vermessen) ausschließlich die für Mullite bekannten Reflexe lieferten, aus denen die Gitterkonstanten

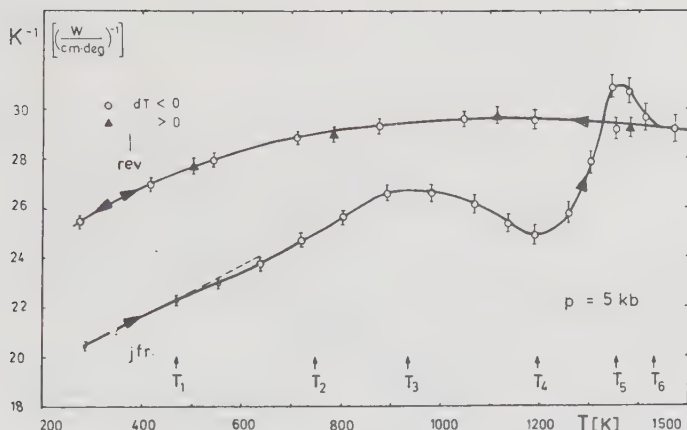


ABB. 10.26 Variation des Kehrwertes der Wärmeleitfähigkeit K von bei 875 K vorgebranntem Pyrophyllit mit der Temperatur T . Temperaturen T_1 bis T_6 markieren wichtige, im Text beschriebene Stationen struktureller Veränderung der Probe bei erstmaliger T-Steigerung bis 1500 K (jungfräuliche Kurve, jfr). Unter den im Text beschriebenen Meßbedingungen erweist sich K nach der jfr. Variation als nahezu reversibel ($dT > 0$: T-Erhöhung, $dT < 0$: T-Erniedrigung)

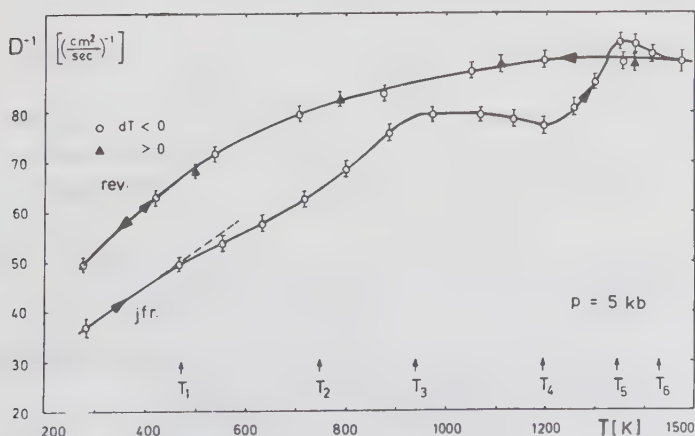


ABB. 10.27 Temperatur-Abhängigkeit des Kehrwertes der Temperatur-Leitfähigkeit D . D wie K senkrecht zur Bettungs-Ebene.

$$\begin{aligned} a &= 7.536 \pm .007 \text{ \AA} \\ b &= 7.699 \pm .008 \text{ \AA} \\ c &= 2.896 \pm .002 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (10.57)$$

abgeleitet wurden, kann geschlossen werden:

1. Die kristalline Phase ist mit Sicherheit ein Mullit, denn der durch (10.57) definierte Meßpunkt ■ liegt in AGRELL und SMITH's (1960) Identifizierungs-Diagramm (Abb. 10.28), das sich bis heute bewährt hat, im Bereich der Fe_2O_3 - und TiO_2 -haltigen Mullite. (Die Fe:Al- und Ti:Al-Verhältnisse beim Ausgangsmaterial Pyrophyllit weisen fast gleiche Werte auf wie diejenigen von AGRELL's Mulliten).
2. Da alle Mullite in unmittelbarer Nähe von ■ ein Al:Si-Verhältnis aufweisen, das den Wert 3:1 nicht übersteigt, und da die Zelldimension a zu den tiefsten Werten der in Abb. 9.9a deutlich mit dem Al_2O_3 -Gehalt schwankenden Gitterkonstanten gehört, kann geschlossen werden, daß die kristalline Phase des Endproduktes aus 3/2-Mullit besteht.
3. Die nicht im Mullit gebundene SiO_2 -Komponente befindet sich im glasigen Zustand, die 3/2-Mullite sind also in Kieselschmelze eingebettet (was auch schon von ARAMAKI und ROY (1962) direkt beobachtet wurde).

Damit ist schließlich der entwässerte Meta-Pyrophyllit nach
 $3 \text{ Meta-Pyrophyllit} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 10 \text{ SiO}_2\text{-Glas} \quad (10.58)$
 in das Endprodukt bei $T_6 \approx 1450\text{K}$ zerfallen.

Da bekannt ist, daß der Pyrophyllit über einen Al_2SiO_5 -Polymorph als Zwischenprodukt in der Reaktion (10.58) zerfällt, wurde eine durch den Druck-Sinter-Prozeß eines weiteren jungfräulichen Meßgangs (unter gleichen Bedingungen) nach Abbruch der Temperatursteigerung bei $T=T_3+30\text{K}$ erhaltene Probe röntgenographisch ausgewertet. Dabei waren Reflexe des Meta-Pyrophyllits nicht mehr zu erkennen. Auch Kyanit oder Andalusit konnte nicht identifiziert werden, jedoch die deutlichen Reflexe des Sillimanit-Mullit-Linienmusters. Die Lage dieses ebenfalls in Abb. 10.28 eingetragenen Meßpunktes ▲ ist durch die Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 7.521 \pm .007 \text{ \AA} \\ b &= 7.645 \pm .008 \text{ \AA} \\ c &= 2.8915 \pm .002 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (10.59)$$

bestimmt, und ordnet sich in eine ganze Reihe von Synthesisierungs-Ergebnissen von HARIYA et al. (1969) und ARAMAKI et al.

(1962) ein. Da ARAMAKI et al. durch Bestimmung des Al_2O_3 -Gehaltes ihr Produkt als einen Sillimanit identifizieren konnten (HARIYA et al. gelang dies für keines ihrer Produkte), darf nach den Ausführungen in Kapitel 9 mit Berechtigung angenommen werden, daß gestörter Sillimanit vorliegt (d.h. ein Sillimanit mit auf den Tetraederplätzen ungeordneten Al- und Si-Atomen). Ein "Mullit", jedenfalls, mit $x \geq 1.25$ ($\text{Al}:\text{Si} \geq 3:1$) und so kleinen Zelldimensionen (siehe auch $\blacktriangle$ in Abb. 9.9a) ist noch nicht beobachtet worden.

Schließlich wurden die Gitterkonstanten des Produktes eines Druck-Sinter-Prozesses bestimmt, der bei $T \approx T_4 - 50\text{K}$ endete, aber sonst unter identischen Bedingungen verlief wie die anderen beiden Versuchsgänge: Mit den Werten

$$\begin{aligned} a &= 7.505 \pm .007 \text{ \AA} \\ b &= 7.663 \pm .008 \text{ \AA} \\ c &= 2.888 \pm .002 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (10.60)$$

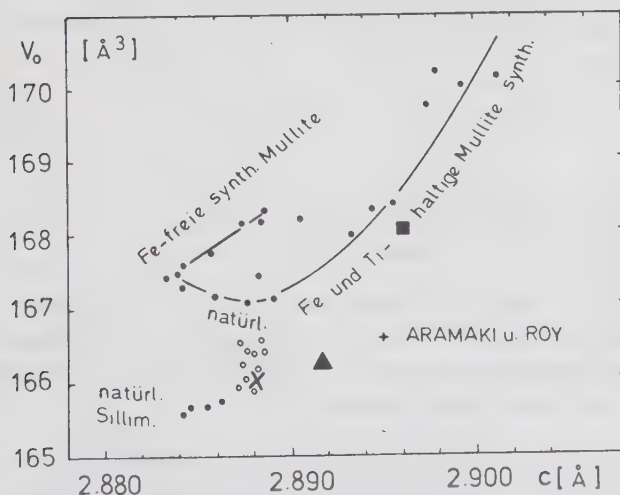
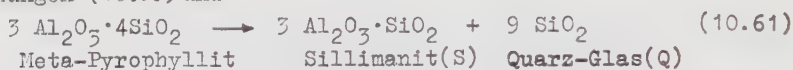


ABB. 10.28 Beziehung zwischen Zellvolumen V_0 und Gitterkonstanten in (001)-Richtung für Sillimanite und Mullite nach AGGREGEL und SMITH (1960) und HARIYA et al. (1969). Eigene Meßergebnisse an einem Druck-Sinter-Prozeß aus gesetzten Pyrophyllit nach Temperaturen von 970K ($T_3 + 30\text{K}$, $\blacktriangle$), 1170K ($T_4 - 30\text{K}$, $\times$) und 1470K (T_6 , $\blacksquare$). Die Meßpunkte o sind von unbekannter Zusammensetzung.

liegt der zugehörige Meßpunkt $\times$ in den Abb. 10.28 und 9.9a noch näher bei den Zelldimensionen der natürlichen Sillimanite, was auf einen Sillimanit mit gegenüber $\blacktriangle$ weit geringerer Al-Si-Unordnung schließen läßt.

Unter der Voraussetzung also, daß Pyrophyllit nach (10.58) in Mullit und Quarz-Glas im Mol-Verhältnis 1:10 zerfallen ist, wurde auf eine in Abschnitt 10.3.4 genau beschriebene Weise die Dichte $\rho(p, T)$ dieses Endproduktes in Abhängigkeit der Zustandsgrößen p und T berechnet. Damit ergibt sich über das bekannte Produkt $\rho \cdot c_p(p, T)$ zunächst die spezifische Wärme c_p dieses Endproduktes. Um c_p für den Bereich $T > T_g$, also nach der Sillimanit-Bildung, zu berechnen, wurden die unterschiedlichen, experimentell von PANKRATZ et al. (1967) bestimmten spezifischen Wärmen von Mullit und Sillimanit gemäß der Beziehungen (10.58) und



zur Abschätzung der relativen Änderung der gesamten spezifischen Wärme beim Übergang Sillimanit $\rightarrow$ Mullit herangezogen: Die Massen-anteiligen Beziehungen (M : Molekulargewicht)

$$c_p(3S+9Q) = \frac{M_S}{M_S+3M_Q} \cdot c_{pS} + \frac{3M_Q}{M_S+3M_Q} \cdot c_{pQ} \quad (10.62a)$$

$$c_p(1M+10Q) = \frac{M_H}{M_H+10M_Q} c_{pH} + \frac{10M_Q}{M_H+10M_Q} c_{pQ} \quad (10.62b)$$

ergeben sowohl mit dem c_{pQ} , das aus der $\rho(p, T)$ -Berechnung für das Endprodukt resultiert, als auch mit den $c_{pQ}(T)$ -Werten, die den Taschenbuch für Chemiker und Physiker entnommen sind, folgende äußerst geringen Unterschiede:

T [K]	900	1000	1100	1200	1250	1300
$c_p(3S+9Q)$	1.152	1.175	1.191	1.209	1.215	1.222
$c_p(1M+10Q)$	1.155	1.174	1.187	1.203	1.209	1.215

Deshalb spielt es für die Berechnung der jungfräulichen Dichte-Variation $\rho_{\text{Jfr}}(T)$ keine Rolle, bei welcher Temperatur genau und auf welche Anteils-mäßige Art die spezifische Wärme

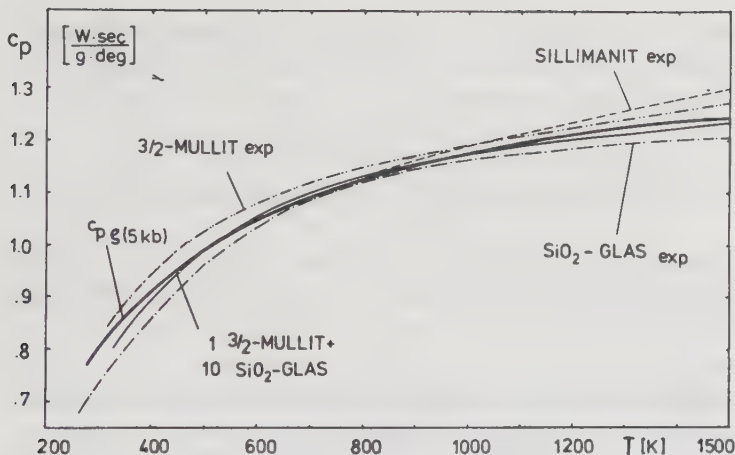


ABB. 10.29 Spezifische Wärme c_p von Mullit, Sillimanit und Quarz-Glas nach Experimenten von PANKRATZ et al. (1963). Nach (10.62b) daraus berechnete c_p -Werte für Mullit und SiO₂-Glas. c_p unabhängig davon, durch Messung der thermischen Leitfähigkeiten und der Dichte bei 5 kb bestimmt (reversibler Teil).

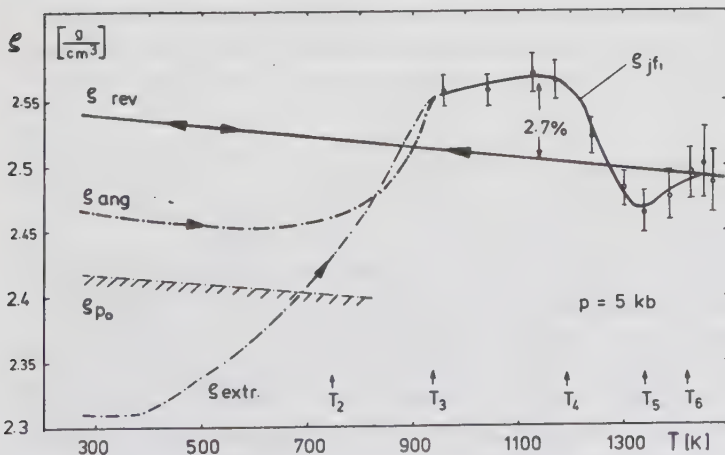


ABB. 10.30 Variation der Dichte ρ jungfräulich (jfr.) wärmebehandelten Pyrophyllits mit der Temperatur T , bestimmt aufgrund von Messungen der thermischen Leitfähigkeiten D und K und von Berechnungen der spezifischen Wärme c_p . ρ_{po} anfängliche Dichte bei Normaldruck p_0 . ρ_{ang} nach den im Text dargestellten Überlegungen angenommene Dichte. ρ_{rev} reversible Dichte.

$c_p(3S+9Q)$ durch $c_p(1M+10Q)$ bei steigender Temperatur im Bereich zwischen T_4 und T_5 ersetzt wird. Die Auswertung des jungfräulichen Produktes $\rho c_p(T)$ jfr mit

$$\rho_{jfr}(T) = \begin{cases} \rho_p(3S+9Q) & T_3 < T < T_4 + 50K \\ \rho_p(1M+10Q) & T_4 + 50K < T \end{cases} \quad (10.63)$$

- wobei der Anschlußbereich zu glätten ist - ergibt schließlich die in Abb. 10.30 dargestellte jungfräuliche Variation der Dichte oberhalb 900K.

10.3.2.3 Interpretation der Dichte- und Wärmeleitungs-Variation

Die Zunahme der Dichte ρ_{jfr} zwischen T_3 und T_4 steht im Einklang mit den röntgenographischen Beobachtungen: die Zelldimensionen des schon bei T_3 vorhandenen Sillimanits nehmen mit steigender Temperatur ab. Ursache sind die zunehmenden Al-Si-Ordnungszustände auf den Tetraederplätzen, was zugleich die deutliche Zunahme der Wärmeleitfähigkeiten K und D erklärt. (Denn in einem gestörten Gitter ist die mittlere freie Weglänge der Phononen geringer als in einem ungestörten). Außerdem kommt die 2.7%-Abweichung zwischen ρ_{jfr} und der Dichte des Endproduktes (ρ_{rev}) sehr nahe der theoretischen zwischen den beiden Systemen 3S+9Q und 1M+10Q bestehenden Differenz von 3.1%.

Bei T_4 setzt der Phasen-Umwandlungsprozeß $S \rightarrow M+Q$ ein, gekennzeichnet 1. durch eine starke Dichte-Abnahme, 2. durch ein ebenso deutliches Abfallen der Wärmeleitfähigkeit.

Sowohl ρ_{jfr} als auch K und D erreichen ein Minimum (T_5) dort, wo sich aus dem Sillimanit Mullit mit größter Al-Si-Unordnung gebildet hat. Diese Annahme wird unterstützt von einem mit steigender Temperatur signifikanten Anwachsen dieser drei Größen, wobei sich schließlich gemäß der X-Strahl-Analyse bei T_6 die Zelldimensionen des Mullits auf Werte eingestellt haben, die nicht aus dem Bereich herausfallen, wie sie an vielen Fe_2O_3 - und TiO_2 -reichen natürlichen Mulliten beobachtet werden (Abb. 10.28). Diese Phänomene können mit zunehmenden Ordnungsgraden bei der Verteilung der Al^{IV} -Atome auf den Tetraederplätzen P_{Al} und P_{Al+} (s. Abschnitt 9.2.5.1) interpretiert werden.

Selbstverständlich können keine Schlüsse für die Dichte der Probe unterhalb T_7 gezogen werden, denn dort ist die Variation der Zusammensetzung und der spezifischen Wärme nicht bekannt. (eine rigide Extrapolation $c_p = c_p(3S+9Q)$ würde den Dichte-Verlauf $\rho_{extr.}$ ergeben, unmöglich, da dieser die unter Normal-Bedingungen gemessene Dichte ρ_0 des gebrannten Pyrophyllits unterschreiten würde).

Aufgrund der K- und D-Variation ist vielmehr anzunehmen, daß von Raumtemperatur bis zu Temperaturen, bei denen sich das Meta-Pyrophyllit zersetzt (ca 800K) wegen des durchgehend existierenden Kristall-Gitters eine lineare Abhängigkeit

$$\kappa^{-1}, D^{-1} \sim T$$

bestünde, wenn nicht schon nach Temperaturen $T > T_1$ die Dichte (und damit die Wärmeleitung) durch den Effekt des Druck-Sinterns langsam erhöht würde. (Durch die angenommene Dichte-Variation ρ_{ang} in Abb. 10.30 verdeutlicht). Dadurch weichen K und D in Richtung großer Werte von der Linearität ab, eine Tendenz die sich erst mit dem bei etwa T_3 beginnenden Zerfall des Meta-Pyrophyllits wendet.

Da die Phänomene der Phasen-Umwandlungen nicht nur von den Zustandsgrößen p und T abhängen, sondern auch von der Zeitdauer, unter der die Probe diesen Größen ausgesetzt ist, sei zum Verständnis der Vorgänge noch erwähnt, daß etwa zwischen zwei T-Meßpunkten, die sich um 100K unterscheiden, in Mittel 6 Stunden gelegt und daß alle röntgenographisch ausgewerteten Zustände durch Abschrecken metastabil erhalten worden sind. So ist die Existenz von annähernd exakten Gleichgewichtszuständen lediglich für das Endprodukt bei $T \approx 1450K$ anzunehmen, nachdem bei dieser Temperatur die Zustandsgrößen ca 15 Stunden gehalten worden sind und da sich im Laufe der weiteren Experimente reversible Variationen der thermischen Leitfähigkeiten eingestellt haben.

10.3.3 Reversible Änderungen der thermischen Eigenschaften

Gegenüber den Bedingungen $p=5kb$ und $T=1450K$, die nach einer Haltezeit von 6 Stunden als abschließende Zustandsvariation im Laufe des oben beschriebenen Meßgangs am jungfräulichen

Meta-Pyrophyllit 3/2-Mullit und SiO_2 -Glas erzeugten, wäre etwa bei größeren Drucken und niedrigeren Temperaturen nach den Lagen der Phasen-Grenzkurven in Abb. 9.7 eine Rück-Transformation des Mullits in Sillimanit oder gar Kyanit zu erwarten. Um solche Phasen-Änderungen nicht zu provozieren, wurde

1. der Endzustand (5kb, 1450K) vor jedem Meßgang weitere 5 Stunden lang gehalten
2. innerhalb eines Meßganges ($p=\text{const}$, $300\text{K} \leq T \leq 1450\text{K}$) die einzelnen Zustände, die sich durch T-Werte von 50-100K unterschieden, nicht länger als 15-20 min gehalten.

10.3.3.1 Die Temperatur-Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeiten

Mit den beschriebenen Vorkehrungen bei der Zustands-Variation konnte erreicht werden, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die in den Abbn. 10.26, 10.27 und 10.31 dargestellten Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeiten sich reversibel ändern.

Deutlich ist im Falle $p=5\text{kb}$ abzulesen - und dies trifft auch für andere Druck-Werte zu -, daß in keinem Temperatur-Bereich das Linearitäts-Gesetz (3.31) $\kappa^{-1} \sim T$ erfüllt ist.

Um zu zeigen, daß dies nicht etwa an der fehlenden Existenz einer Gitterstruktur des Mullits liegt, sondern an dem thermischen Verhalten der 10 Mol SiO_2 -Glas, wurde die Wärmeleitfähigkeit der Misch-Phase 1M+10Q berechnet, nach der von STUCKEN (1932) entwickelten Beziehung

$$\kappa_{H+10Q} = \kappa_Q \frac{1+2qV}{1-qV} \quad (10.64a)$$

wobei

$$V = \frac{\kappa_H - \kappa_Q}{\kappa_H + 2\kappa_Q} \quad (10.64b)$$

und $q = \text{Volumen (1M)} / \text{Volumen (10Q)}$. (10.64c)

Die ausgezogene Kurve in Abb. 10.32 zeigt das Ergebnis einer solchen Berechnung aufgrund der experimentell von KINGERY et al. (1954) bestimmten Variation $\kappa_Q(T)$ für ein SiO_2 -reiches Glas ($> 93 \text{ Mol\% SiO}_2$; Kurve 2). Die strichpunktiierte Linie (1M+10Q) ergibt sich bei Berücksichtigung von den bei PARROTT und STUCKES (1975) angegebenen Meßdaten für geschmolzenen Quarz (Kurve 3), der sich durch eine mit steigenden Temperatu-

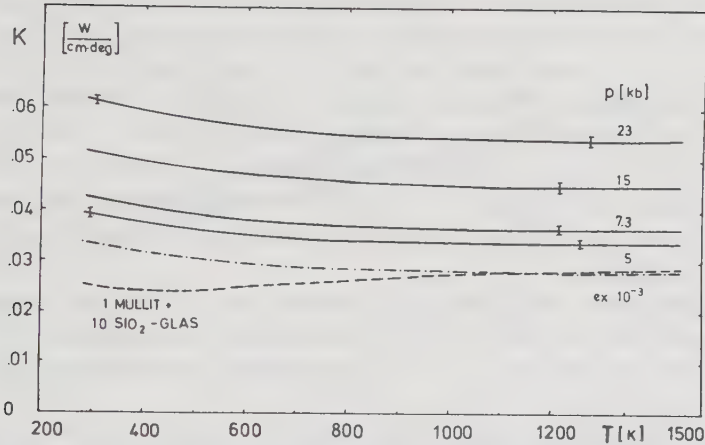


ABB. 10.31 Variation der Wärmeleitfähigkeit K (reversibler Teil) von bei 1470K Druck-gesinter-tem Pyrophyllit mit der Temperatur T , bei verschiedenen Drucken gemessen (10^{-3} kb-Wert ist extrapoliert). Zum Vergleich die nach (10.64) berechnete K -Variation von Mullit und SiO₂-Glas.

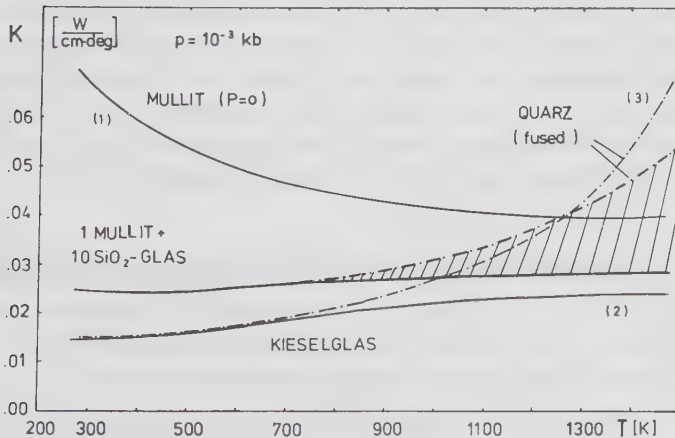


ABB. 10.32 Variationen der Wärmeleitfähigkeiten K von Mullit, geschmolzenem Quarz und Kieselglas mit der Temperatur nach KINGERY et al. (1954, Kurve 2, 93 Mol% SiO₂), PARROTT und STUCKES (1975, Kurve 3, hoher Anteil von Strahlung). Zusätzlich der sich nach (10.64) ergebende Bereich möglicher K -Werte für 1 Mullit und 10 SiO₂-Glas (schraffiert dargestellt).

ren stark anwachsende Wärmeleitung durch Photonen auszeichnet, was bei dem SiO_2 -reichen Glas von KINGERY et al. nicht der Fall ist. In diesem Feld (schraffiert) scheinen sich die Wärmeleitfähigkeiten der SiO_2 -Gläser zu bewegen. Gemeinsam ist allen die Variation bei gemäßigten Temperaturen T. Dort ist die mittlere freie Weglänge der Phononen im amorphen Glas Temperatur-unabhängig und die Wärmeleitfähigkeit ausschließlich durch die mit der Temperatur anwachsende spezifische Wärme bestimmt.

Man sieht also, daß trotz der Präsenz der gut kristallisierten Phase Mullit, die dispers im amorphen Glas verteilt ist, keine Proportionalität $K^{-1} \sim T$ der Gesamt-Leitfähigkeit erfüllt ist.

Daß die berechnete Gesamt-Leitfähigkeit in Abb. 10.31 im unteren T-Bereich innerhalb des Meßfehlers nicht übereinstimmt mit den auf Atmosphären-Druck extrapolierten Werten (s. Abb. 10.32), mag darauf zurückgeführt werden, daß die EUCKEN'sche Formel auf jeden Fall durch die zu hohe Konzentration der dispersen Phase Mullit (33 Vol%) überfordert ist: die Mullit-Phase ist nicht ideal dispergiert, d.h. nicht alle Kristalle durch die schwach leitende Glas-Phase getrennt, sondern diese können aufgrund des hohen Volumen-Anteils auch Kettenförmig zusammenhängen und somit die Gesamt-Leitfähigkeit erhöhen. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je größer die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten der beiden Komponenten ist. Dies ist der Fall im Bereich gemäßigter Temperaturen ($T < 1000\text{K}$).

10.3.3.2 Die Druck-Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeiten

ist in den Abbn. 10.33 und 10.34 dargestellt. Innerhalb des Meßfehlers ist sie linear und für einige Temperatur-Parameter T durch folgende Relationen charakterisiert:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial K}{\partial p} \quad (300\text{K} < T < 1250\text{K}) \approx 1.25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{cm deg Kb}} \quad (10.35a) \\ \text{und} \quad & \frac{\partial D}{\partial p} \quad (T < 900\text{K}) \approx 4.8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec Kb}} \\ & \frac{\partial D}{\partial p} \quad (T \approx 1250\text{K}) \approx 4.1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec Kb}} \quad (10.35b) \end{aligned}$$

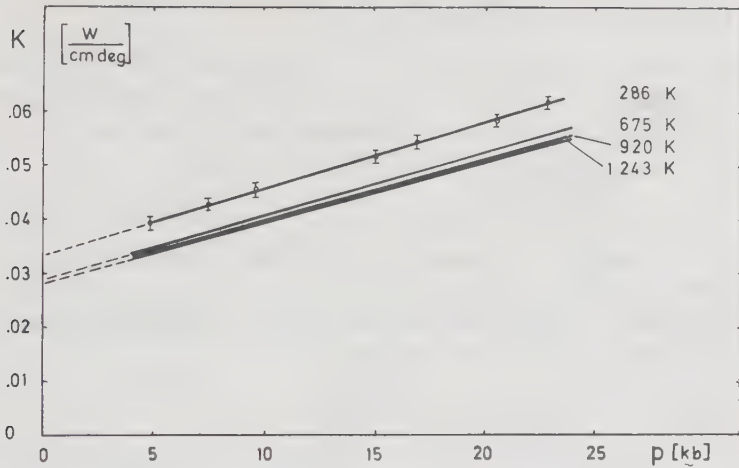


ABB. 10.33 Variation der Wärmeleitfähigkeit K von bei 1470 K Druck-gesintertem, umgewandelten Pyrophyllit mit dem Druck p bei mehreren Temperaturen T . Sie ist groß im Vergleich zu der Variation von K mit T aufgrund der starken Komprimierbarkeit der SiO_2 -Glas-Komponente.

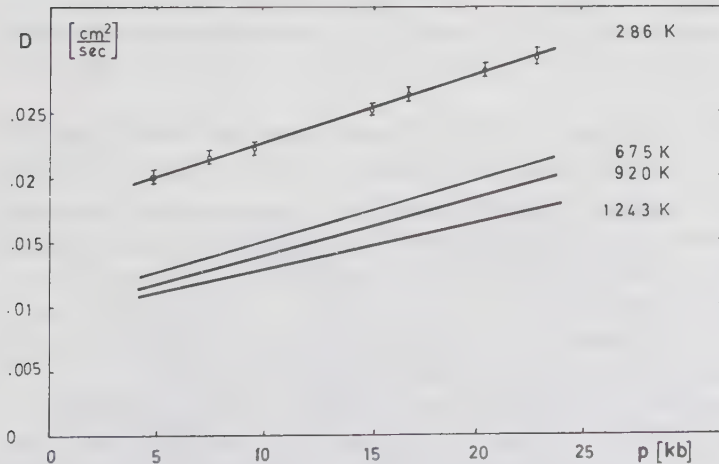


ABB. 10.34 Variation der Temperatur-Leitfähigkeit D derselben Probe mit dem Druck p , ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen T .

10.3.4 Bestimmung der Dichte $\varrho(p, T)$

Die gemessene Dichte $\varrho = \varrho(p_0, T_0)$ des Endproduktes (1 Mullit + 10 SiO₂-Glas) bei Normal-Bedingungen p_0 und T_0 bildete die Grundlage zur Berechnung der Variation der Dichte mit p und T . Diese wurde analog zu (10.12) bestimmt nach

$$\varrho(p, T) = \varrho_{00} [1 - \beta_{p0}(T - T_0)] [1 + B_{Tp0}(T)(p - p_0)] \quad (10.66)$$

wo β die thermische Volumenausdehnung und B_T den Kompressionsmodul darstellen. Dabei mußten sowohl B_T als auch β der Mischphase (1M+10Q) volumen-anteilmäßig aus den Werten der Einzelphasen errechnet werden:

$$\left\{ \beta_{T-1} \right\} = v_M \left\{ \beta_{TM-1} \right\} + v_Q \left\{ \beta_{TQ-1} \right\}, \quad (10.67a)$$

wobei
$$v_M = \frac{V_M}{V_M + 10 V_Q} \quad v_Q = \frac{10 V_Q}{V_M + 10 V_Q} \quad (10.67b)$$

die Verhältnisse der Molvolumen V bedeuten.

Nun existieren zwar Literatur-Meßdaten über die Volumenausdehnung $\beta(T)$ für Mullit (AUSTIN, 1966) und für SiO₂-Glas (TbChPh), und auch über den Kompressionsmodul $B_{Tp0}(T)$ für Kieselglas (IDE, 1966); doch fehlt die Information über die Kompressibilität von Mullit. Um B_{TM} wenigstens abzuschätzen, wurde der im folgenden beschriebene Zusammenhang ausgenützt.

10.3.4.1 Phänomenologischer Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Härtegrad von (Nicht-Tekto-) Silikaten

Rein qualitativ fällt sehr häufig auf, daß der Härtegrad H nach MOHS eines Minerals mit dessen Inkompressibilität ansteigt. Um für den Mullit eine quantitative Aussage über dessen Kompressionsmodul B_T zu erhalten, sind deshalb in Abb. 10.35 sämtliche Silikate eingetragen worden, über die B_T -Daten zur Verfügung stehen (BIRCH, 1966).

1. Es zeigt sich ganz deutlich, daß sich alle erfaßbaren Neso-, Soro-, Cyclo- und Ino-Silikate systematisch längs einer Geraden aneinander reihen, während die Tekto-Silikate abseits liegen (Daten über Phyllo-Silikate liegen nicht vor), daß der Kehrwert des Kompressionsmoduls sich systematisch mit variierender Dichte bei gleicher oder

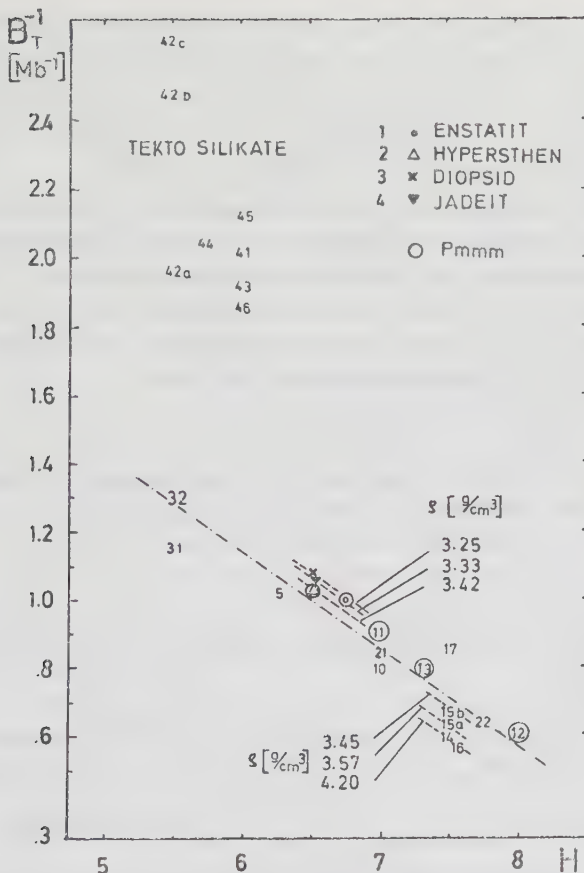


ABB. 10.35

Phänomenologischer Zusammenhang zwischen Kompressionsmodul B_T und MOHS-Härte H von verschiedenen Silikaten zur Abschätzung von B_T für Sillimanit (S) bzw. Mullit (M)

Kettensilikate (wie S und M) 1-4; 5 Augit. Inselsilikate (10-13): 10 Olivin Fos₀, 11 Fayalit, 12 Topas, 13 Staurolith, 14-16 Granate: 14 Almandit, 15 a,b Grossularit verschiedener Dichte, 16 Spessartin, 17 Zirkon

Ringsilikate: 21 Tourmalin, 22 Beryll

Bandsilikate: 31 Hornblende, 32 Aktinolith

Tektosilikate (41-46) reihen sich nicht in die Systematik ein.

o Minerale mit der Pmmm-Raumgruppe, die derjenigen von S und M ähnlich ist.

Alle Daten aus HdB. Ph.Const.

sehr ähnlicher Struktur ändert (zu sehen sowohl bei den Ino-Silikaten 1-4, als auch bei den Granaten 14-16),

3. daß diese Systematik bei ausschließlicher Betrachtung einer speziellen Raumgruppe (z.B. Pmm, gekennzeichnet durch Kreise) noch offensichtlicher wird.

Unter der Annahme, daß sich der Kompressionsmodul von Mullit von demjenigen von Sillimanit wegen der nur geringfügig variierenden Struktur nur in einem Maße unterscheidet, der durch den Dichte-Unterschied hervorgerufen wird, und daß die MOHS-Härte von Mullit ebenfalls $H=6.5$ beträgt, ergibt sich aus Abb. 10.35 für Raumtemperatur schließlich

$$B_{T_0}^{-1} \approx (1.1 \pm 0.05) Mb^{-1} \quad (10.68)$$

Wird nun in erster Näherung B_T als Temperatur-unabhängig angenommen, dann ergeben die Berechnungen nach (10.66) das in Abb. 10.36 dargestellte Ergebnis für die Dichte ρ .

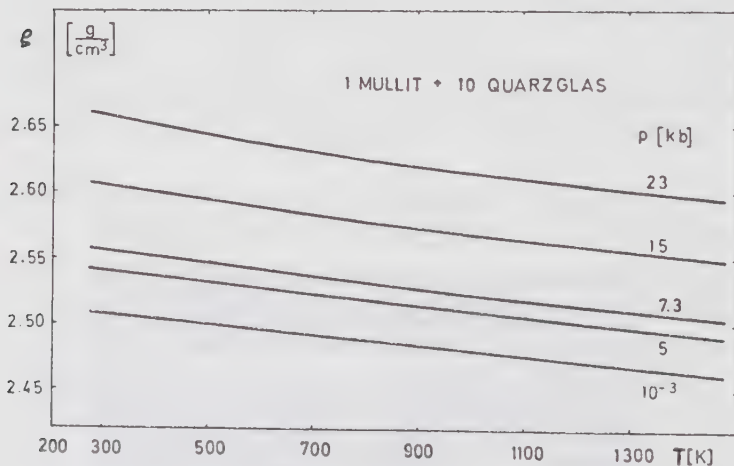


Abb. 10.36 Variation der Dichte ρ des aus Pyrophyllit entstandenen Druck-Sinter-Produktes (angesehen als 1 Mullit + 10 SiO₂-Glas) mit der Temperatur T bei verschiedenen Drücken p gemäß einer Berechnung nach (10.66) mit der Annahme, daß in erster Näherung der Kompressionsmodul B_T (10.68) von Mullit Temperatur-unabhängig ist.

10.3.5 Spezifische Wärme $c_p(p, T)$

Aus den reversiblen Variationen der Leitfähigkeiten K und D mit der Temperatur (Abbn. 10.26 und 27) und der berechneten Dichte ρ kann unmittelbar auf die spezifische Wärme $c_p(p, T)$ geschlossen werden, die für den Fall $p=5\text{kb}$ in Abb. 10.29 eingezeichnet ist ($c_{p\rho}$). Es ist zu erkennen, daß diese Kurve in befriedigendem Maße die aus den Einzel-Komponenten berechnete c_p -Kurve der Mischphase (1M+10Q) deckt. Die Abweichungen liegen, zumindest im Bereich gemäßigter bis hoher Temperaturen, im Bereich des Meßfehlers.

Da diese beiden, aus unabhängigen Berechnungen hervorgegangenen c_p -Variationen also nicht signifikant differieren, ist zu schließen, daß das beiden Berechnungen gleichermaßen zugrundeliegende Mischphasen-Modell die realen Verhältnisse zufriedenstellend zu beschreiben vermag.

Daß beim Vergleich dieser beiden c_p -Kurven der Umstand keine Rolle spielt, daß sich $c_{p\rho}$ auf 5kb , c_p M+10Q dagegen auf Atmosphären-Druck bezieht, ist durch Beachtung der folgenden Beziehungen zu verstehen:

Die Variation von der spezifischen Wärme c_p mit dem Druck p ist bis zu Drucken von ca. 15 kb unmerklich klein, d.h. liegt im Bereich des Meßfehlers.

$$\frac{\partial c_p}{\partial p}(p < 15 \text{ kb}) \approx 0 \quad (10.69a)$$

Dies gilt für alle hier untersuchten Temperaturen. Für $p > 15\text{kb}$ kann allerdings ein signifikantes, wenn auch geringes Anwachsen von c_p festgestellt werden. Die mittleren Steigungen, bei 20 kb etwa, sind für Temperaturen

$$\text{für } \frac{\partial c_p}{\partial p}(p = 20 \text{ kb}) = 4 - 3.3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Wsec}}{\text{g} \cdot \text{deg} \cdot \text{kb}} \quad (10.69b)$$

$$T = 300 - 1300 \text{ K}$$

Aus ihnen lassen sich gemäß der thermodynamischen Relation (10.13b)

$$\delta_{c_p} = \frac{\partial \beta}{\partial T} = - \frac{\rho(p)}{2T} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial p} \right) T$$

Werte für die Volumenausdehnungs-Änderung δ berechnen. Unabhängig hiervon, aus den $\rho(p, T)$ -Kurven der Abb. 10.36 abgeleitete δ_{ρ} -Werte liegen für $p=23 \text{ kb}$ durchaus im Bereich der

δ_{cp} -Unsicherheit:

$$T = 290K \quad \delta_{cp} = -6 \pm 3 \cdot 10^{-8} \text{ deg}^{-2}, \quad \delta_g \approx -4 \cdot 10^{-8} \text{ deg}^{-2}$$

$$T = 1250K \quad \delta_{cp} = -2 \pm 1 \cdot 10^{-8} \text{ deg}^{-2}, \quad \delta_g \approx -1.2 \cdot 10^{-8} \text{ deg}^{-2}.$$

11. WÄRMELEITFÄHIGKEIT DER OLIVIN-KOMPONENTE IM OBEREN ERDMANTEL

Nachdem in den Abschnitten 10.1.6 und 10.1.7 Aussagen gemacht werden konnten über die Wärmeleitfähigkeit des Olivin $\text{Fo}_{92}\text{Fa}_{08}$ bei variierendem Druck und variierender Temperatur für einen kristallinen Zustand, wie er unter den natürlichen Bedingungen des Erdmantels als realistisch angenommen werden kann, und auch über die wenig gewichtige Rolle der Anisotropie, soll in diesem Kapitel auf der Basis der gegenwärtig zur Diskussion stehenden Temperatur-Tiefen-Variationen (für sie hat sich in der Literatur die Bezeichnung 'Geothermen' eingebürgert) die Variation der Wärmeleitfähigkeit der Olivin-Komponente unterhalb der Erdkruste mit zunehmender Tiefe bestimmt werden.

Zugleich soll in diesem Kapitel herausgearbeitet werden, in welchem Zusammenhang mit den Problemen gegenwärtiger Forschung die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit von Olivin von Interesse ist.

Da der heutige Stand der Kenntnis von der Temperatur-Verteilung und der Zusammensetzung des oberen Mantels selbst bis zu geringen Tiefen ($< 200\text{km}$) als nicht abgeschlossen betrachtet werden muß, obwohl sich im Großen und Ganzen schon ein einheitliches Bild von den Temperatur-Verhältnissen sowohl unter den Kontinenten als auch unter den Ozeanen abzeichnet, ist es nötig, zunächst die Modelle zu skizzieren, denen die Geothermen entstammen. Dies umso mehr, als ein großer Teil der Berechnungen der Temperatur-Verteilungen seinerseits direkt abhängig ist von der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit im oberen Mantel oder zumindest der Lithosphäre.

Anhand der Skizzierung der Modelle soll hinausgehend über das bloße Aufzeigen ihrer Ergebnisse (der Geothermen) zum einen dargestellt werden, welche unterschiedlichen Voraussetzungen zu der breiten Streuung der bis heute insgesamt angegebenen Geothermen führen, in welcher Weise ein Teil der Modelle von dem bisher unsicheren Parameter Wärmeleitfähigkeit direkt abhängt und inwieweit sich diese Unsicherheit notwendigerweise überträgt auf Aussagen, wie etwa über die Verteilungen der radiogenen Wärmeproduktion oder des Wärmeflusses. Zum anderen soll versucht werden, auf die sich in jüngerer Zeit zeigenden Bestrebungen einzugehen, die mit Hilfe von Betrachtungen, die

nicht direkt von der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit abhängig sind, auf die Herausarbeitung eines einheitlicheren Bildes von der Temperatur-Verteilung im oberen Mantel ausgerichtet sind.

Eine Geotherme, die einem solchen einheitlicheren Bild entspringt, ist geeignet als Grundlage für die Berechnung der Verteilung der Wärmeleitfähigkeit und für eine sich daraus ergebende Kritik an den Modellen, die kritisch von der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit abhängen.

11.1 Modelle zur Berechnung von Geothermen, ihr Zusammenhang mit der Wärmeleitfähigkeit und ihre Ergebnisse

Verschiedene Modelle sind bis heute entworfen worden, um den thermischen Zustand der Erde zu beschreiben.

Die anfänglichen Modelle sind so konzipiert, daß sie Aufschluß über die erdgeschichtliche Variation des thermischen Zustandes geben sollen. Da sie auf der Lösung der Wärmeleitungs-Gleichung (2.8) für eine Kugel mit verschiedenen homogenen Schalen basieren, die sich in ihren thermischen Eigenschaften voneinander unterscheiden, sind diese Modelle kritisch abhängig von den Rand- und Anfangsbedingungen. Neben dem heute beobachtbaren Parametern wie thermische Leitfähigkeiten und Wärmestrom an der Erdoberfläche und in Bohrlöchern, sind dies vor allen Dingen die Verteilung der inneren Wärmequellen (radioaktive Bestand-Teile wie U, Th, K), die Verteilung der thermischen Leitfähigkeiten und die Verteilung derjenigen Wärme, die beim Entstehungs-Prozeß der Erde freigesetzt worden ist.

Da die Vorstellungen nicht nur über diesen Prozeß, sondern auch über die anderen obigen Bedingungen sehr wenig detailliert und ungenau sind - es lassen sich durch Variation obiger Verteilungen innerhalb nicht als unrealistisch auszuschießender Grenzen mittels der gängigen Chondrit-Modelle von einer sich abkühlenden Erde bis zu einer sich aufheizenden Erde die verschiedensten Lösungen erzeugen - bleiben die Aussagen dieser Modelle, wie sie u.a. von MAC DONALD (1959), REYNOLDS et al. (1966) und LUBIMOVA (1967) verwendet worden sind, unbefriedigend. Deshalb werden Ergebnisse sol-

cher Modelle hier nicht berücksichtigt.

Es ist jedoch nicht nur die ungenügende Kenntnis von den erwähnten Verteilungen, an der diese 'historischen' Modelle kranken, sondern auch die Unterschlagung des folgenden Umstandes:

Eine wesentliche Randbedingung, der Oberflächen-Wärme fluß, wird nicht allein durch Wärmeleitung erzeugt, sondern über weite Entfernungen der Erd-Oberfläche erheblich beeinflußt durch einen konvektiven Wärmetransport-Mechanismus.

Seit den Beobachtungen und Interpretationen auffälliger Phänomene nämlich, wie etwa der symmetrischen streifenförmigen Anomalien des Erdmagnetfeldes über vielen Ozeanrücken (VINE, 1966), oder des zunehmenden Alters der Gesteine mit zunehmendem Abstand vom Zentrum des Ozean-Rückens (Tiefsee-Bohrungen 'GLOMAR CHALLENGER') oder der Tiefen-Beben längs der sogenannten BENIOFF-Zonen (BENIOFF, 1954), hat sich im Rahmen des Konzepts einer neueren 'Global-Tektonik' in jüngeren Jahren die Vorstellung erhärtet, daß als Teil der Großkonvektion im Bereich der Graben-Zonen der mittelozeanischen Rücken Mantelmaterial die Lithosphäre (Sklerosphäre) durchbricht und seitlich wegdriftet, sodaß dabei der Meeresboden ständig neu gebildet wird. Da sich nach dieser Vorstellung, die ihren Ursprung schon in frühen Jahren hat (WEGENER, 1912; PEKERIS, 1935), die neugebildete Kruste mit wachsender Entfernung vom 'spreading-Zentrum' (Graben-Zone) mehr und mehr abkühlt, werden Beobachtungen verständlich, nach denen der Oberflächen-Wärmestrom mit dem Alter untersuchter Lokalitäten auf dem Meeresboden abnimmt (SCLATER und FRANCHETEAU, 1970).

Konsequenterweise haben sich die jüngeren Anstrengungen in Richtung einer modellmäßigen Beschreibung des thermischen Zustandes im Erdinnern auf die äußeren Bereiche der Erde konzentriert.

Dort sind zunächst als Randbedingungen eine Vielzahl von Phänomenen erfaßbar, die in Verbindung mit dem thermischen Zustand des oberen Mantels gebracht werden:

1. Temperatur an der Oberfläche,
2. Verteilung des Wärme flusses an der Oberfläche,
3. Abhängigkeit des Wärme flusses vom Alter der ozeani-

schen Rücken entnommenen Gesteine,

4. Drift-Geschwindigkeit des Meeresbodens nahe der Graben-Zonen der ozeanischen Rücken (Verteilung der streifenförmigen Anomalien des Erdmagnetfeldes über den Ozean-Rücken),
5. Verteilung der Freiluft-Schwere-Anomalien über den Rücken,
6. Variation der Erhebung der Ozean-Rücken mit der Entfernung von den 'Spreading'-Zentren,
7. Gesteins-Vorkommen an der Oberfläche
 - a. ihre mineralogische und chemische Zusammensetzung
 - b. ihr Gehalt an radioaktiven Bestandteilen
 - c. ihre thermischen Leitfähigkeiten
 - d. ihr Alter
 - e. ihr Zustand nach einer Beanspruchung (Granulation, Zerscherung).

Durch Beachtung solcher Vorkommen, die nicht der Oberfläche, sondern den oberen Bereichen des Erdinnern zugeordnet werden können, liegen dann Möglichkeiten vor, zahlreiche einschränkende Bedingungen nicht für den Rand, sondern direkt für den inneren, in Frage stehenden Bereich zu liefern, wenn die Beobachtungen in Zusammenhang gebracht werden mit

8. Hochdruck-Hochtemperatur-Labor-Experimenten über das Gleichgewichts-Verhalten von mineralogischen Systemen entsprechender Zusammensetzung.

Weitere unverzichtbare, einschränkende Bedingungen schließlich werden durch

9. die Variation der seismischen Geschwindigkeiten mit der Tiefe und auch mit lateralen Entfernungen geliefert.

Bis heute haben sich zwei Arten von Modellen entwickelt, die sich durch die Wahl der oben aufgeführten Voraussetzungen unterscheiden.

I. Die petrogenetischen Modelle erlauben die Abschätzungen von Gleichgewichts-Temperaturen und -Drucken im oberen Mantel durch Vergleiche von chemischen Zusammensetzungen natürlicher Proben mit Ergebnissen experimenteller Untersuchungen an bestimmten synthetisierten Systemen. So be-

inhalten die sogenannte Pyroxen-Geothermometrie den Vergleich von Ca- und Al-Gehalt in Pyroxenen, die koexistierend mit Spinell oder Granaten in dem oberen Mantel entstammenden Gesteinen gefunden werden, mit dem Gehalt dieser Elemente in vereinfachten Mineral-Systemen, die unter Labor-Bedingungen synthetisiert werden.

Basierend auf Hochdruck-Hochtemperatur-Laborexperimenten von MAC GREGOR (1974) über den Al_2O_3 -Gehalt von Enstatit im Gleichgewicht mit Forsterit und Pyroxen oder Spinell haben MAC GREGOR und BASU (1974) durch Analyse einer Reihe von ultramafischen Gesteinen verschiedenen tektonischen Ursprungs Geothermen bestimmt, die die Autoren bestimmten Zeiträumen zuordnen und damit Palaeogeothermen nennen. Die Zusammenfassung ihrer Resultate in Gestalt von Iso-

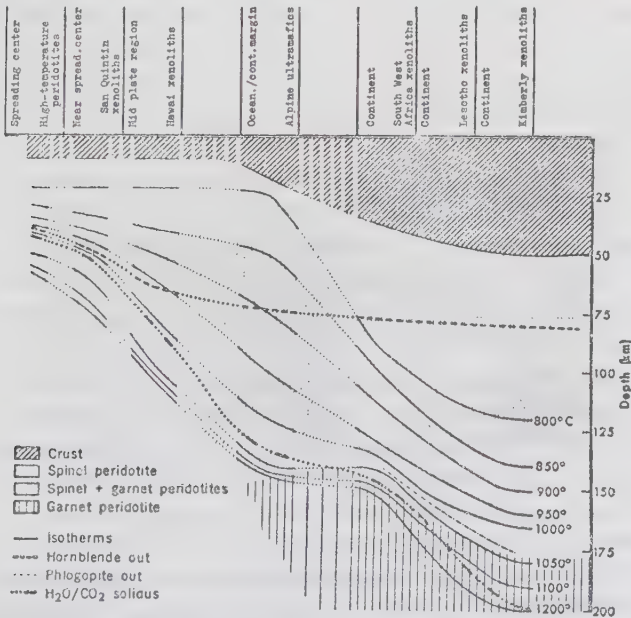


ABB. 11.1 Petrologische und thermische Struktur in einem hypothetischen Querschnitt durch ein 'Spreading'-Zentrum und eine angrenzende kontinentale Region nach MACGREGOR und BASU (1974).

thermen zeigt die Abb. 11.1, die zugleich die qualitativen, modellhaften Vorstellungen vom thermischen Zustand des oberen Mantels widerspiegelt, die sich heute allgemein durchgesetzt haben:

1. Mit wachsender Entfernung vom 'Spreading'-Zentrum (Graben) der ozeanischen Rücken nimmt der Temperatur-Gradient (in der Lithosphäre) ab.
2. Den langsamen quasistationären vertikalen Transportprozessen der Wärmeenergie durch Leitung unter Kontinenten (10^9 Jahre) sind unter den Ozeanen Konvektions-Prozesse überlagert, deren Zyklen die Größenordnung von 10^8 Jahren haben.
3. Die untere Grenze der Lithosphäre unter Kontinenten wird bei etwa 200 km angenommen, diejenige unter Ozeanen bei ca. 75 km.

Der Abb. 11.1 ebenfalls zu entnehmen sind MAC GREGOR und BASU's Modell-Vorstellungen vom petrologischen Aufbau des oberen Mantels, wonach die Lithosphäre vorwiegend von ultramafischer Zusammensetzung sein soll, mit nur untergeordneten Anteilen an mafischen Gesteinen, wie Pyroxeniten oder Eklogiten.

Vier Geothermen, abgeleitet von diesen Autoren, sind in Abb. 11.2 dargestellt. Dabei entsprechen die Kurven 1a und 1b zwei ozeanischen Geothermen mit geringerer und größerer Distanz vom 'Spreading'-Zentrum, 1c und 1d zwei Geothermen unter dem südlichen Afrika. Die bei den beiden kontinentalen Geothermen auftretenden Knick-Punkte, die einen steilen Temperatur-Anstieg einleiten, fallen nach diesen Autoren zusammen mit einer Mantel-Schmelz-Kurve, in der die Gasphase zusammengesetzt ist aus H_2O - CO_2 -Gemischen mit einem molaren H_2O -Anteil von 0.25 (Abb. 11.2). Zugleich sollen diese Knick-Punkte die Grenze zwischen Lithosphäre und Atmosphäre indizieren.

BOYD (1973) hat aufgrund ähnlicher Labor-Hochdruck-Hochtemperatur-Experimenten an relevanten Systemen ebenfalls für das südliche Afrika die in Abb. 11.2 durch Kurve 2 dargestellte Geotherme gefunden. Auch sie weist einen deutlichen Anstieg des Temperatur-Gradienten in Tiefen größer als 170 km auf.

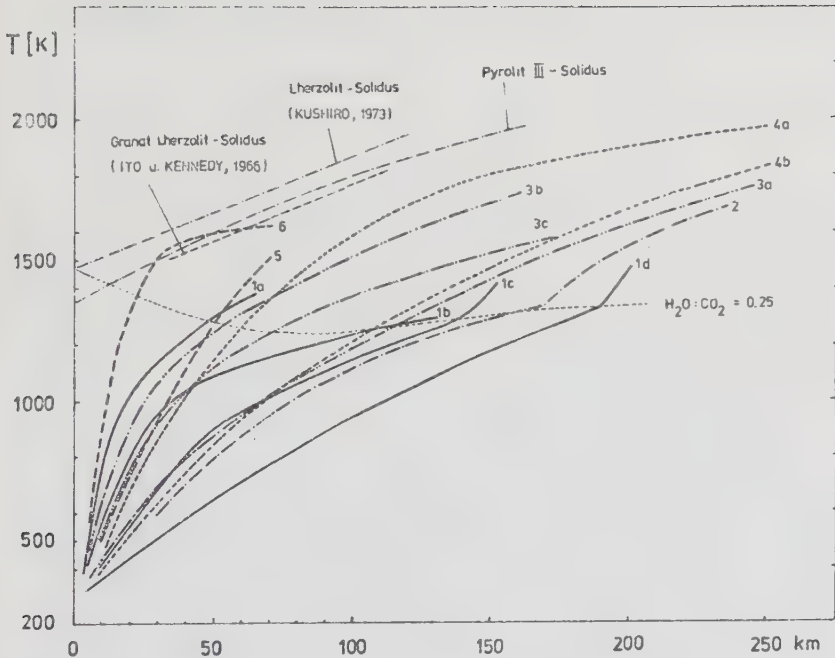


ABB. 11.2 Geothermen des oberen Erdmantels und der unteren Kruste gewonnen aus verschiedenen Modellen.
Petrogenetische Modelle:
 1 MAC GREGOR und BASU (1974); a, b ozeanisch, c, d präkambrischer Schild. 2 BOYD (1973) südl. Afrika, 3 MERCIER und CARTER (1975); a südl. Afrika, b, c ozeanisch verschiedenen Alters (1-3 Pyroxen-Geothermometrie). 4 CLARK und RINGWOOD (1964); a ozeanisch, b präkambrischer Schild.
Theoretische, kinematische Modelle des 'sea floor spreading's:
 5 SCLATER und FRANCHETTEAU (1970), ozeanisch, 2000 km vom 'spreading'-Zentrum entfernt, 6 BOTTINGA und ALLEGRE (1973) für 200 km Entfernung.

MERCIER und CARTER (1975) bringen an älteren und neueren Daten über Temperatur- und Druck-Bestimmungen Korrekturen an, die weitere Effekte von Festkörper-Lösungen berücksichtigen. Ihre Ergebnisse sind in Abb. 11.2 durch die kontinentale Pyroxen-Geotherme 3a (südliches Afrika) und die zwei ozeanischen Geothermen 3b und 3c dargestellt. Dabei ist der hohe Temperatur-Gradient der 'Hoch-Temperatur-Geotherme' 3b, bestimmt

über Xenolithe in Rift-Zonen-Basalten, in Übereinstimmung mit der Bildung von ozeanischer Lithosphäre in diesen Regionen.

Weniger mit Beziehungen aus dem Gebiet der Phasen-Chemie, wie diese von der Pyroxen-Geothermometrie verwendet werden, als vielmehr auf der Basis geophysikalischer Beobachtungen und Überlegungen haben CLARK und RINGWOOD (1964) u.a. die Geothermen 4a für Ozeane und 4b für präkambrische Schilde gefunden. Ausgangspunkt für diese Autoren ist dabei die Konstruktion eines petrologischen Modells vom oberen Mantel, der danach vorwiegend aus ultrabasischem Gestein bestehen soll (Es ist dies die Grundlage für die später von RINGWOOD (1966, 1970) präzisierten Pyrolit-Modelle). Die beiden Geothermen, berechnet mit Hilfe eines selbst-konsistenten Verfahrens innerhalb des stationären Wärmeleitungs-Problems, werden festgelegt durch verschiedene Bedingungen geophysikalischer und geochemischer Natur: Oberflächen-Wärmefluß, radiogene Wärmeproduktion und Wärmeleitfähigkeit des hypothetischen Materials, sowie die petrologische Forderung, daß der niedrig schmelzende Teil des Mantelmaterials von basaltischer Zusammensetzung sein soll, und deshalb der Basalt-Solidus als obere Grenze der möglichen Mantel-Temperaturen angesehen wird. Entsprechend CLARK's (1957) Untersuchungen der Absorptionsspektren relevanter Silikate bei Raumtemperatur und seiner theoretischen Ableitung des Strahlungs-Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit (s. Kap.3) sind den Geothermen 4a und 4b Wärmeleitfähigkeiten zugrundegelegt worden, die bis zu Temperaturen von ca. 850 K etwa 0.025 W/cm·deg betragen (BIRCH und CLARK, 1940), und bei noch höheren Temperaturen T durch einen mit T^2 ansteigenden Strahlungs-Anteil vergrößert werden. Unterhalb 850 K wird der Strahlungs-Anteil dabei als vernachlässigbar betrachtet, begründet mit einer starken Streuung und Absorption durch die Feinkörnigkeit der Kristallite und die Existenz von hydrierten Phasen, die beide in diesen niederen Temperaturbereichen von diesen Autoren angenommen werden. Weder die Druck-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, noch die Temperatur- und Druck-Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Photonen finden bei der Berechnung der Geothermen Eingang.

Ähnlich den experimentellen Arbeiten, die Voraussetzung innerhalb der Pyroxen-Geothermometrie sind, sind es die experimen-

tellen Untersuchungen von GREEN und RINGWOOD (1970) über die Stabilitätsfelder von Plagioklas-Peridotit, Al-haltigem Pyroxen-Peridotit (mit und ohne Spinell) und Granat-Peridotit, die sowohl die beiden Geothermen 4a und 4b stützen, als auch das von RINGWOOD (1970) präzipierte Pyrolit-Konzept, das aufgrund seiner unmittelbaren Bedeutung für die meisten anderen Modelle zur Berechnung von Geothermen kurz skizziert werden soll.

Ausgehend von petrographischen und geochemischen Randbedingungen, schließt RINGWOOD (1970) über Hochdruck-Hochtemperatur-Laborexperimente, daß die mineralogische Zusammensetzung des oberen Mantels auf ein Kompositum von Olivinen, Pyroxenen, Granaten und (in begrenzten Tiefen) auch Spinell und Amphibolen begrenzt sein müsse, d.h. auf Peridot- und Eklogit-Gesteine. Dabei bilden nach RINGWOOD die ultramafischen Gesteine den Hauptbestandteil des oberen Mantels. Dies wird allerdings nicht in gleichem Ausmaß für den gesamten oberen Mantel gefordert, sondern da die wegen der Existenz global verbreiteter vulkanischer Tätigkeit anzunehmenden Schmelz-Prozesse basaltisches Magma fördern, soll im obersten Teil des oberen Mantels (bis 200 km Tiefe) die ungeschmolzene Komponente aus fraktioniertem, 'residualen' ultramafischen Gestein angereichert zurückbleiben (Die dabei mit dem Schmelzvorgang verbundene Vorstellung ist die Hypothese vom 'partiellen Schmelzen'). Innerhalb dieses Konzeptes eines nach chemischen Zonen geteilten oberen Mantels schließt sich unterhalb der fraktionierten Schicht ein Bereich an, der sich durch einen weit primitiveren Gesteins-Typ auszeichnet. Dieser ist nach RINGWOOD nicht durch partielles Schmelzen extrahiert worden.

Zwar legen nach RINGWOOD geochemische und petrologische Erwägungen zunächst einen möglichen Variationsbereich des Verhältnisses Basalt:Peridotit von 1:1 bis 1:4 nahe, doch mit der Interpretation von Basalt als Produkt aus der partiellen Schmelze dieses 'einfachen Gesteins' kommt die Zusammensetzung dieses primären Gesteins näher bei derjenigen der Peridotite als den Basalten zu liegen.

Dieses Konzept hat sich in folgender Hinsicht als flexibel erwiesen: Mögliche Variationen sowohl des Basalt-Peridotit-Verhältnisses, als auch solche der Zusammensetzungen der

	Pyrolite I	Pyrolite II	Pyrolite III	Pyrolite III less 40% olivine
SiO ₂	43.20	43.95	45.20	47.84
TiO ₂	0.58	0.57	0.71	1.18
Al ₂ O ₃	4.01	3.88	3.54	5.90
Cr ₂ O ₃	0.42	0.41	0.43	0.72
Fe ₂ O ₃	0.35	0.75	0.48	0.80
FeO	7.88	7.50	8.04	8.21
MnO	0.13	0.13	0.14	0.13
NiO	0.39	0.39	0.20	0.18
MgO	39.54	39.00	37.48	28.73
CaO	2.67	2.60	3.08	5.14
Na ₂ O	0.61	0.60	0.57	0.95
K ₂ O	0.22	0.22	0.13	0.22
100 Mg/ (Mg + Fe ²⁺) atomic ratio	89.9	90.3	89.2	86.5
CIPW Norm				
Or	1.1	1.1	0.8	1.3
Ab	5.2	5.2	5.0	8.3
An	7.5	7.3	6.6	11.0
Di	4.6	4.3	6.8	11.3
Hy	3.8	9.4	15.8	26.4
Ol	75.6	69.8	62.5	37.5
Ilm	1.1	1.1	1.3	2.2
Mt	0.5	1.2	0.7	1.1
Chr.	0.6	0.6	0.6	1.0

TAB. 11.1 Chemische Zusammensetzungen und CIPW-Normen von Pyrolit-Modellen nach GREEN und RINGWOOD (1970).

zwei gewählten basaltischen und peridotischen Endglieder tragen der Erwartung Rechnung, daß innerhalb des oberen Mantels die Pyrolit-Zusammensetzung deutlich variiert. Modellmäßige Annahmen, wie sie von GREEN und RINGWOOD (1963), RINGWOOD (1966) und GREEN und RINGWOOD (1970) für die spezielle Pyrolit-Zusammensetzung angegeben werden, sind in Tab.11.1 wiedergegeben. Diese Pyrolit-Modelle sind die Grundlage mehrerer Überlegungen und Berechnungen von Modellen, die eine zweite Gruppe von Methoden bilden, Aussagen über Geothermen zu machen.

II. Die theoretischen, kinematischen Modelle gehen vom Konzept des 'sea floor spreading' aus und versuchen zu einer Aussage zu kommen über die Temperatur-Verteilung in einer der beiden Hälften der ozeanischen Lithosphäre, die sich mit konstanten Geschwindigkeiten v_* von 4-5 cm/y vom 'Spreading'-Zentrum fortbewegen (Abb. 11.3). Verschiede-

ne Autoren haben bisher mit diesen Modellen gearbeitet (LANGSETH et al., 1966; MC KENZIE und SCLATER, 1969; SLEEP, 1969; LEPICHON und LANGSETH, 1970; SCLATER und FRANCHETEATU, 1970; LEE, 1970; FORSYTH und PRESS, 1971; PARKER und OLDENBURG, 1973; BOTTINGA und ALLEGRE, 1973; BOTTINGA, 1974).

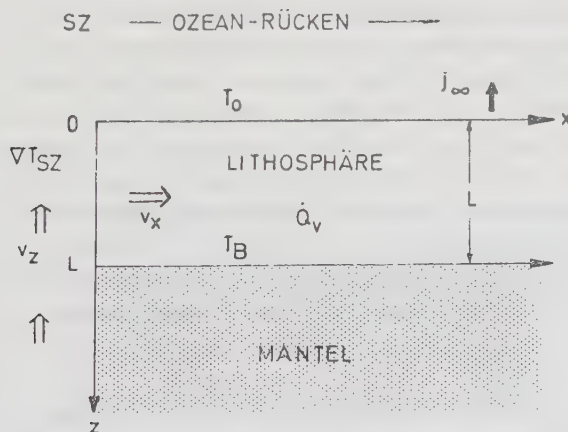


ABB. 11.3 Schematisches Modell der Kinematik einer sich mit konstanter Geschwindigkeit v_x in x-Richtung bewegenden Lithosphären-Platte mit ihrer stetigen Neubildung am 'Spreading'-Zentrum SZ. Temperaturen an der Oberfläche (T_0) und an der Basis (T_B) sind konstant. Q_v radiogene Wärmeproduktion, j_∞ Oberflächen-Wärmestrom in den angenähert stationären Verhältnissen einer abgekühlten Lithosphäre. $\nabla T_{SZ} = 0.3 \text{ deg/km}$ wird konstant gehalten.

Eine Vielzahl der zu Beginn dieses Abschnitts (s. 11.4) aufgelisteten Randbedingungen steht zur Verfügung, um die Effizienz dieser Modelle zu testen. Im allgemeinen sind dies die Punkte 2., 5., und 6., manche Autoren machen sich zusätzlich die Kontrolle durch 8. und 9. zu eigen.

Es zeigt sich nun - und das ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse - daß sich die Unsicherheit in der Kenntnis von der Verteilung der

radiogenen Wärmeproduktion, und damit auch von der petrologischen Zusammensetzung der Lithosphäre nicht kritisch in Form einer Diskrepanz zwischen den theoretischen Ergebnissen dieser Modelle und den beobachtbaren, oben genannten Rand-Phänomenen auszudrücken vermag, solange die Wärmeleitfähigkeit "diejenige Größe ist, die unter sämtlichen die thermischen Verhältnisse beeinflussenden Parametern, am wenigsten genau bekannt ist." (SCLATER und FRANCHETEAU, 1970). Daraus folgt zugleich, daß vom Prinzip her sehr leistungsfähige Methoden, wie etwa das von FORSYTH und PRESS (1971) entwickelte Verfahren, mit dem verschiedene petrologische Modell-Zusammensetzungen der Lithosphäre auf ihre Vereinbarkeit mit den obigen Randphänomenen untersucht werden, im konkreten Fall solange unsicher bleiben, wie versucht wird, die Unsicherheit in der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit durch Annahme eines groben und höchst fraglichen Mittelwertes dieser Größe zu kompensieren.

Wegen dieses wichtigen Zusammenhanges muß hier im Folgenden näher auf einige dieser Modelle und deren Voraussetzungen eingegangen werden.

Die kinematischen Modelle gehen davon aus, daß aufgrund der mechanischen Eigenschaften der Silikate, einer als realistisch angenommenen groben Temperatur-Verteilung im gesamten oberen Mantel und der anzunehmenden Natur der 'Low-Velocity-Zone' (LVZ), eine 'Entkopplung' zwischen der sich starr bewegenden Lithosphären-Platte und den sich ausschließenden geringer-viskosen Mantel-Schichten in den oberen Schichten der LVZ stattfindet. (Es muß schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß zwar einerseits der Begriff der 'Entkopplung' im Rahmen des gegenwärtig diskutierten Konzepts der Großkonvektion zumindest verwirrend ist. Denn nicht alleine das an dem 'Spreading'-Zentrum vertikal aufsteigende Mantelmaterial wird heute als Ursache der Bewegung der Ozeanböden angesehen, sondern auch, oder vor allem, eine horizontale konvektive Strömung der Mantelschichten unmittelbar unterhalb der Sklerosphäre (Lithosphäre), als Komponente großräumiger Konvektions-Walzen. Die Existenz einer totalen mechanischen 'Ent-

kopplung' würde der Vorstellung widersprechen, daß die Lithosphäre durch diese Horizontal-Konvektion des Mantelmaterials mitbewegt würde (ANGENHEISTER, 1977; GEBRANDE, 1975). Andererseits bleiben jedoch die Berechnungen über die kinematischen Modelle mit dem Konzept der Großkonvektion konsistent, wenn der Begriff 'Entkopplung' nicht im Sinne einer mechanischen 'Entkopplung', sondern im Sinne einer thermischen 'Entkopplung' verstanden wird: Gerade aufgrund der horizontalen, konvektiven Strömung im oberen Mantel kann für die Lithosphären-Basis näherungsweise von konstanten thermischen Randbedingungen ausgegangen werden, worauf an späterer Stelle genauer eingegangen werden soll).

Um diese 'Entkopplungs'-Tiefe genauer abzuschätzen, gehen SCLATER und FRANCHETEAU (1970) von einem Modell für die Zusammensetzung des oberen Mantels und der Kruste aus, das bis in die heutigen Tage Beachtung findet und sich an RINGWOOD's Pyrolit-Modell anlehnt.

Aufgrund ihrer Betrachtungen über die Abhängigkeit des Oberflächen-Wärmestroms j_0 vom Alter der Lokalitäten und der systematischen Beziehung zwischen j_0 und der Dichte der pro Zeiteinheit radiogen produzierten Wärmemenge $\dot{Q}_V$ und aufgrund von bekannten Daten über die Tiefe der MOHO-Zone als auch der LVZ, und schon vorhandener $\dot{Q}_V$ -Daten sowohl von oberstem Krustengestein als auch von Duniten und Peridotiten, finden diese Autoren zunächst durch Aufstellung der Bilanz des gesamten stationären Wärmestroms, das in den Abbn. 11.4a und b wiedergegebene Modell für einen präkambrischen Schild. Dabei ist zu beachten, daß die hohe Temperatur T_{LVZ} festgelegt wird durch die Annahme einer mittleren Wärmeleitfähigkeit von 0.03 W/cm deg, einem Wert, der sich an Beobachtungen an Basalten orientiert. Zugleich mit dieser Annahme verbunden ist der beachtliche Anteil des Wärmestroms, der sich für die restlichen Schichten unterhalb der Lithosphäre residual ergibt.

Aus der Forderung, die von diesen Autoren ermittelte Gleichheit der Wärme Flüsse durch präkambrische Schilde und durch ältere Ozean-Becken zu erhalten, wenn es ozeanischen und kontinentalen Platten erlaubt wird, sich zu bewegen, ergeben sich nach SCLATER und FRANCHETEAU zwei Modelle von ozeanischen Lithosphären (Abbn. 11.4 a und b). Sie resultieren aus den unter-

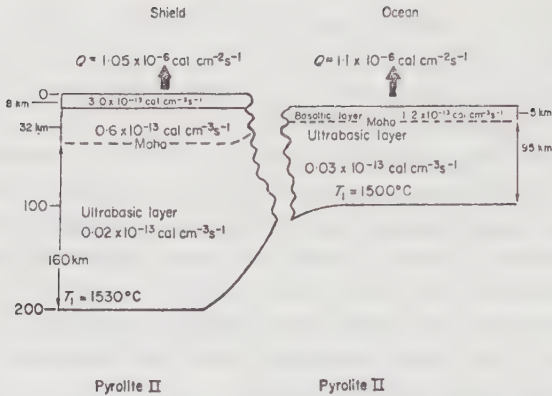


ABB. 11.4a Geochemisches Modell der Lithosphäre unter Schilden und Ozeanen nach SCLATER und FRANCHETEATU (1970), unter der Annahme, daß die Temperatur an der Basis beider Lithosphären durch Konvektion gleich gehalten wird. (Q = Wärmestrom-Dichte).

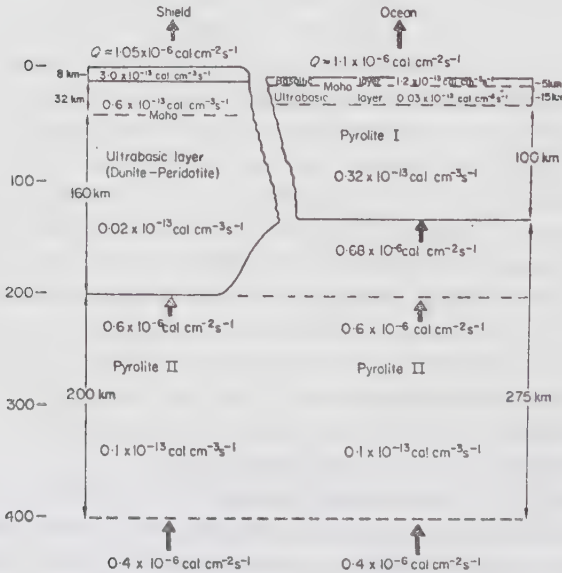


ABB. 11.4b Geochemisches Modell derselben Autoren für den Fall eines konstanten Wärmeflusses in 200 km Tiefe.

schiedlichen Annahmen, die für die unteren Randbedingungen der Lithosphäre gemacht werden.

Aufgrund bekannter Daten über die radiogene Wärmeproduktion $\dot{Q}_v$ sowohl an Iberzolithen als auch an Mineral-Aggregaten, die nach Tab. 11.1 den hypothetischen Gesteinen Pyrolit I und PyrolitII entsprechen, ergeben sich unter denselben Voraussetzungen für die Wärmeleitfähigkeit diese unterschiedlichen Ozean-Modelle, je nachdem ob an der ozeanischen Lithosphären-Basis etwa gleiche Temperatur-Verhältnisse (durch effiziente Konvektion begründet) oder gleiche Wärmestrom-Verhältnisse wie an der kontinentalen Lithosphären-Basis angenommen werden. Beide Vorstellungen vom Aufbau ozeanischer Lithosphäre, die sich im Wesentlichen durch einen verarmten (depleted) bzw. angereicherten (non depleted) Gehalt an radioaktiven Elementen unterscheiden, bringen SCLATER und FRANCHETTEAU dann als Grundlage in ihr kinematisches Modell eines im Zentrum des ozeanischen Rückens sich ständig neu bildenden Meeresbodens ein.

Nun stellt es sich dabei jedoch als unmöglich heraus, durch Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den beobachtbaren Rand-Phänomenen - wie die Variationen des Oberflächen-Wärmestroms und der Oberflächen-Erhebungen längs des ozeanischen Rückens - , eine Entscheidung für eines der beiden Modelle zu finden. Dies liegt begründet in der Unsicherheit, die für diese Autoren mit der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit verbunden ist. Die Autoren zeigen nämlich, daß eine Variation der angenommenen mittleren radiogenen Wärmeproduktion im Bereich $0 - 1.34 \cdot 10^{-13} \text{ W/cm}^3$ durch eine, im Rahmen ihres vermuteten Unsicherheits-Bereichs entsprechende Variation der Wärmeleitfähigkeit kompensiert wird. Dies ist ganz besonders der Fall bei Modellen, deren Kalkül nur einen Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit verarbeiten können.

Es kann an dieser Stelle schon festgestellt werden, daß deutlich höhere Wärmeleitfähigkeits-Werte, wie sie im nächsten Abschnitt vorgestellt werden, die für die Ozeane berechneten Lithosphären-Dicken und auch die dort als auch unter den Kontinenten zu erwartenden Temperaturen erniedrigen würden. Angeleitet von GREEN'S (1969) Solidus-Kurve für 'nassen Pyrolit', die in etwa 75 km subozeanischer Tiefe zu einer Tempe-

ratur von 1570 K führt und über die Vorstellung eines partiellen Schmelz-Prozesses, der mit der LVZ in Verbindung gebracht wird, stellen SCLATER und FRANCHETEAU alternativ zu den Ergebnissen in den Abbn. 11.4a und b eine solchermaßen modifizierte Lithosphäre als Grundlage für ihre kinematischen Modell-Rechnungen vor. Die resultierende Temperatur-Verteilung in 2000 km Entfernung vom 'Spreading'-Zentrum ist in Abb. 11.2 durch die Kurve (5) dargestellt.

Eine weitere Arbeit, die unter den jüngeren Bestrebungen zu nennen ist, weil sie zum einen petrologische Aspekte der Basalt-Bildung, partielles Schmelzen aufsteigenden Materials und damit verbundene Effekte durch latente Wärme in Betracht zieht, zum anderen durch Verwendung der Methode finiter Differenzen neuere Wege innerhalb des Kalküls dieser Modelle geht, ist diejenige von BOTTINGA und ALLEGRE (1975).

Auch diese Autoren gehen von einer ozeanischen Lithosphäre der Dicke 75 km und einer Basis-Temperatur von 1.600 K aus, was nahegelegt wird durch Analysen oder Untersuchungen u.a. von WANG (1970) über Dichte und Zusammensetzung des Mantels, von ANDERSON und SAMMIS (1970) und LAMBERT und WILLIE (1970) über den Zusammenhang zwischen partiellem Schmelzen und der LVZ und von HILL und BOETTCHER (1970) über die Instabilität von Phlogopit bei gegenwärtigem Wasser. Obwohl sich dieses Modell noch zusätzlich durch die Einführung einer höheren Wärmeleitfähigkeit für die Sediment-Decke von dem vorhergehenden unterscheidet, hat es mit jenem gemeinsam daß, abgesehen von dieser sehr dünnen Schicht, die Temperatur-Lösungen durch Verwendung einer ebenfalls konstanten (Basalt-) Wärmeleitfähigkeit von etwa 0.03 W/cm deg bestimmt werden. Die Kurve (6) in Abb. 11.2 zeigt eine Geotherme 200 km vom 'Spreading'-Zentrum entfernt für eine Platten-Geschwindigkeit von 4cm/y.

Aufgrund des unauflösbaren Zusammenhangs zwischen Temperatur-Verteilung und petrologischer Zusammensetzung des Erdinnern, muß eine in der Umgebung der Scheitelzone aufsteigenden Mantelmateriale lateral veränderliche Temperatur-Verteilung, wie sie von den kinematischen Modellen berechnet wird, sich demnach dort in einer lateralen Zonierung der Lithosphären-Zusammensetzung äußern. FORSITH und PRESS

(1971) haben diese Vorstellung verwendet, um eine Reihe von zur Diskussion stehenden petrologischen Mantel-Zusammensetzungen oder Komponenten davon mit Hilfe des kinematischen Modells auf ihre Leistungsfähigkeit hin zu testen, beobachtbare lateral variiierende Rand-Phänomene erklären zu können. Obwohl auch diese Berechnungen im Hinblick auf ihren Zusammenhang mit der Wärmeleitfähigkeit (die Autoren haben die von SCLATER und FRANCHETTEAU benutzten Werte verwendet) unsicher erscheinen, ist das Ergebnis, das aus der Arbeit dieser Autoren resultiert, bemerkenswert: Alle beobachtbaren Rand-Phänomene, wie die lateralen Variationen von Wärmefluß, Topographie, Schwerfeld und Geschwindigkeiten verschieden polarisierter seismischer Wellen, der elektrischen Leitfähigkeit, aber auch die Anisotropie seismischer Wellen an der MOHO-Zone, die unterhalb der MOHO-Zone auftretenden erhöhten seismischen Geschwindigkeiten (HALES et al., 1970), und nicht zuletzt die Temperaturen mariner Laven werden nach FORSYTH und PRESS wohl am besten erklärt, wenn als Zusammensetzung der ozeanischen Lithosphäre ein Gemisch von vorwiegend Peridotiten und Granat-reichen Eklogiten angenommen wird, wobei partielle Schmelzprozesse basaltisches Magma produzieren. (Eine Geotherme für solch eine Zusammensetzung wird von diesen Autoren nicht angegeben).

Die Vielzahl der in Abb. 11.3 aufgeführten Geothermen überdeckt einen großflächigen Bereich. Trotzdem kann bei der Frage, inwieweit die Erde selbst durch ihre Vielfältigkeit daran Anteil hat, oder inwieweit die Ergebnisse durch die Untersuchungen der einzelnen Autoren eine Streuung erfahren, der Darstellung unmittelbar folgendes entnommen werden:

1. Die größten Temperatur-Gradienten VT zeigen die jungen, in neuerer Zeit gebildeten ozeanischen Meeresböden. VT nimmt mit zunehmendem Abstand vom 'Spreading'-Zentrum ab.
2. Die an der Basis der meisten ozeanischen Lithosphären ermittelten Temperaturen sind erheblich größer als diejenigen an der Basis der kontinentalen Lithosphäre.
3. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Temperatur-Gradient zunächst ab.

Die Kurven 1c, 1d und 2 scheinen dieser letzten Tendenz für Tiefen größer 140 km im Falle der Kontonente zu widersprechen.

Der 'dramatische Anstieg' des thermischen Gradienten, wie er von MAC GREGOR et al. (1974) und BOYD (1973) mittels der Pyroxen-Geothermometrie entgegen den Aussagen anderer Autoren angegeben wird und mit der Grenze zwischen Lithosphäre und Asthenosphäre (130-200km) in Verbindung gebracht wird, ist zunächst von BOYD auf die Produktion von Reibungs-Wärme an der oberen Grenzfläche der Asthenosphäre zurückgeführt worden, die sich möglicherweise während einer Drift-Periode beim Aufbrechen des Festlandssockels eingestellt haben könnte.

MAC GREGOR et al. nehmen den Anstieg ganz allgemein als wesentliches Indiz für eine Störung des stationären Zustandes durch konvektive Bewegung in der Asthenosphäre. Für sehr langwierige Abkühl-Prozesse jedenfalls, wie sie mit etwa 10^9 y für Kontinente angenommen werden dürfen (SCLATER et al., 1970), kann der plötzliche Anstieg des Temperatur-Gradienten kaum maßgeblich sein, denn sonst müßte von einer erheblichen Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Übergang von der Lithosphäre zur Asthenosphäre ausgegangen werden, was sich nur schwer erklären ließe: Nichts deutet darauf hin, daß sich die chemische Zusammensetzung wesentlich ändert; und andere Mechanismen, wie etwa Anisotropie-Effekte oder Änderungen der Kristall-Defekte scheiden nach GREEN et al. (1974) für eine solche Erklärung aus.

Während dieser Umstand noch für JORDAN (1975) die Haltbarkeit der Angaben über den plötzlichen Geothermen-Anstieg als unwahrscheinlich erscheinen läßt, und WILSHIRE et al. (1975) generell Zweifel erheben an der Gültigkeit der bis dahin entwickelten Pyroxen-Thermometrie-Methode für die Fälle derjenigen Vorkommen, die zu den Anstiegen führten, zeigen MERCIER et al. (1975) in ihrer neueren Arbeit, daß zum einen die Produktion von Reibungswärme die Asthenosphäre bei den dort annehmbaren physikalischen Bedingungen nicht genügend stark aufzuheizen imstande ist, und daß zum anderen durch verfeinerte Korrekturverfahren (für den Na- und Ca-Gehalt der innerhalb der Pyroxen-Geothermometrie untersuchten Mineral-Aggregate) die Knicke in den Geothermen obiger Autoren

zum Verschwinden gebracht werden können.

In der Bemühung, aus der Fülle der vorhandenen Daten aus petrologischen Untersuchungen, Labor-Experimenten und theoretischen Berechnungen ein einheitliches klares Bild von den Temperatur-Verteilungen zu gewinnen, die im oberen Mantel als möglich zu erwarten sind, beachtet JORDAN (1975) einige übergeordnete Einschränkungen und Bedingungen, die teilweise gesichert scheinen, teilweise durch theoretische Erwägungen nahegelegt werden:

1. Die Temperatur-Verhältnisse unter Ozeanen und Kontinenten müssen sich auch in größeren Tiefen als 200 km unterscheiden, was durch Beobachtung von Scherwellen-Geschwindigkeiten nahegelegt wird.
2. In tieferen Bereichen des oberen Mantels, wo die Viskosität als vergleichsweise klein angenommen wird ($< 10^{22}$ P), ist der Temperatur-Gradient sehr nahe dem adiabitischen Wert, wofür konvektions-theoretische Erwägungen Argumente liefern.
3. Für die mit der Diskontinuität der seismischen Geschwindigkeiten, die Phasen-Übergängen des Mantelmaterials zugeordnet wird, in 370-400 km Tiefe verbundene Temperatur kann 1720 ± 120 K angenommen werden (GRAHAM, 1970).
4. Für die Randbedingung der Adiabaten-Beziehung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_s = \frac{T\beta g}{c_p} \quad , \quad (11.1)$$

S Entropie, z Tiefe, T Temperatur,
 β thermischer Ausdehnungskoeffizient
 c_p spezifische Wärme bei konstantem Druck
 g Erdbeschleunigung

aus der sich durch Integration die sogenannte 'potentielle' Temperatur T ergibt, kann für ozeanische Bereiche $T(z=0) \approx 1570$ K angenommen werden. Darauf deuten hin nach JORDAN neuere Untersuchungen von ozeanischen Tholeiiten mit der KUDO-WEILL-Plagioklas-Thermometrie, vom Schmelz-Verhalten sowohl von nassem Pyrolit (GREEN, 1973), von Granat-Pe-ridotit (WYLLIE, 1971) als auch Spinell-Lherzolit (KUSHIRO, 1973).

Für den durch (11.1) errechenbaren adiabatischen Temperatur-Gradienten ist dann nach JORDAN unter Ozeanen

$$\nabla T_{\text{ad.}}(\text{oz}) \approx 0.6 \text{ deg/km} \quad (11.2)$$

anzunehmen (In älteren Arbeiten, bei denen zumeist der gesamte Mantel Gegenstand der Betrachtungen ist, ist von sehr unterschiedlich großen Temperatur-Gradienten $\nabla T_{\text{ad.}}$ innerhalb der oberen 200 km Tiefe berichtet worden: 0.46 deg/km (BIRCH, 1952), 2 deg/km (RIKITAKE, 1952)).

Aufgrund dieser Positionen schlägt JORDAN vor, daß die in Abb. 11.5 durch ausgezogene Kurven dargestellten Geothermen als charakteristisch betrachtet werden können. Die zwei ozeanischen Geothermen O_1 und O_2 sind von BOTTINGA (1974) und entsprechen verschiedenen Altersstufen. Charakteristisch für Schilde schlägt JORDAN die zwei Geothermen S_1 und S_2 von MINSTER und ARCHAMBEAU (1970) vor, die ihre Ergebnisse durch Lösung des stationären Wärmeleitungs-Problems für ein ähnliches Modell, wie SCLATER und FRANCHETEAU (1970) es benutzten, erhalten, indem GRAHAM's Wert bei 370 km Tiefe als Anpassung dient. Dabei ist der Unterschied zwischen den Geothermen S_1 und S_2 bedingt durch die Verschiedenheit der zugehörigen Oberflächen-Wärmeströme $3.8 \mu\text{W/cm}^2$ bzw. $4.6 \mu\text{W/cm}^2$. Wenn die LVZ mit einer Zone des partiellen Schmelzens in Zusammenhang gebracht wird, und wenn der Mantel-Solidus mit der eingezeichneten 0.1% H_2O -Isoplethe zusammenfällt, dann stehen diese Schild-Geothermen mit der Beobachtung in Einklang, daß unter Schilden die LVZ sowohl vorhanden (S_2), als auch abwesend sein kann (S_1).

Nun können allerdings die von JORDAN angeführten Argumente nicht als so zwingend erachtet werden, daß etwa CLARK und RINGWOOD's (1964) Geothermen für Ozeane (4a) und Kontinente (4b) mit Sicherheit auszuschließen wären. Denn zum einen können sowohl der Stützwert bei 370 km gemäß der von GRAHAM (1970) angegebenen Fehlergrenze 120 K größer, als auch die Fehlergrenze selbst etwas knapp bemessen sein, zum anderen ist nicht gesichert, daß das 'Einschwenken' der ozeanischen Geothermen auf den adiabatischen linearen Teil unterhalb der Lithosphäre derart abrupt erfolgt, wie in Abb. 11.5 durch die Kurven O_1 und O_2 angezeigt wird. Bei dem von DUBA (1976)

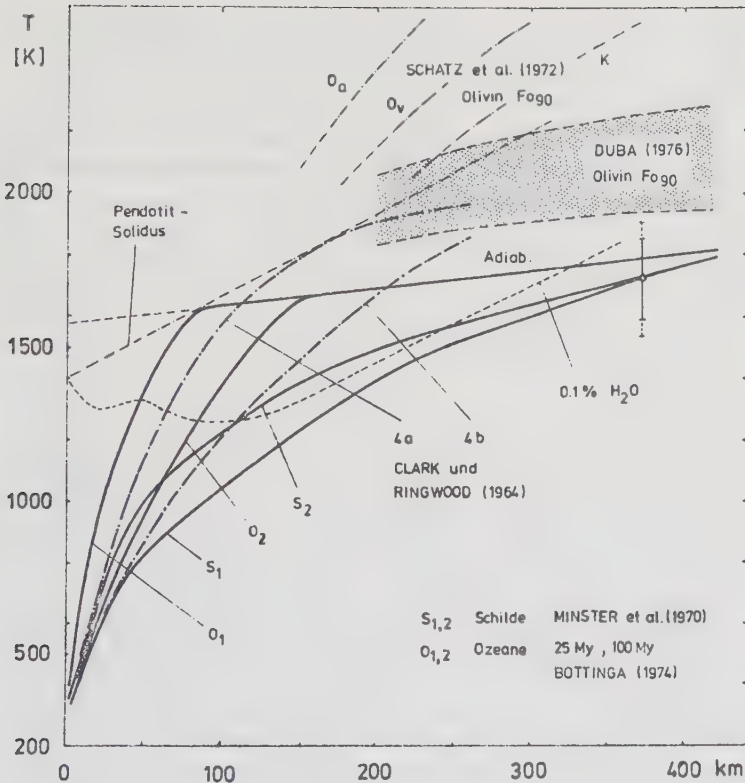


ABB. 11.5 Geothermen, die nach JORDAN (1975) als für den oberen Mantel charakteristisch betrachtet werden können: O₁, O₂ Geothermen unter verschiedenen alten Ozean-Böden, berechnet mit kinematischen Modellen, und S₁, S₂ Geothermen unter Schilden mit unterschiedlichem Oberflächen-Wärmestrom, berechnet durch die Lösung des stationären Wärmeleitungs-Problems bei gleichzeitiger Anpassung an den Stützwert bei 370 km Tiefe.

Zum Vergleich CLARK und RINGWOOD's (1964) ozeanische (4a) und kontinentale (4b) Geothermen, die zu höheren Temperaturen führen, DUBA's (1976) Olivin Fogo-Geothermen-Bereich, bestimmt mittels Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten, und SCHATZ et al.'s (1972) Ergebnisse, berechnet anhand ihrer Wärmeleitfähigkeits-Messungen bei Normal-Druck und basierend auf SCLATER und FRANCHETEAU's petrologischem Modell.

aus geomagnetischen, magneto-tellurischen und elektrischen Leitfähigkeits-Untersuchungen angegebenen Geothermen-Bereich (schraffiert), muß der Hinweis auf höhere Temperaturen allerdings unter dem Vorbehalt gesehen werden, daß dies reine Olivin-Geothermen ($\text{Fe}_{90}\text{Fa}_{10}$) sind, und andere Mineral-Komponenten des Mantels nicht berücksichtigt werden.

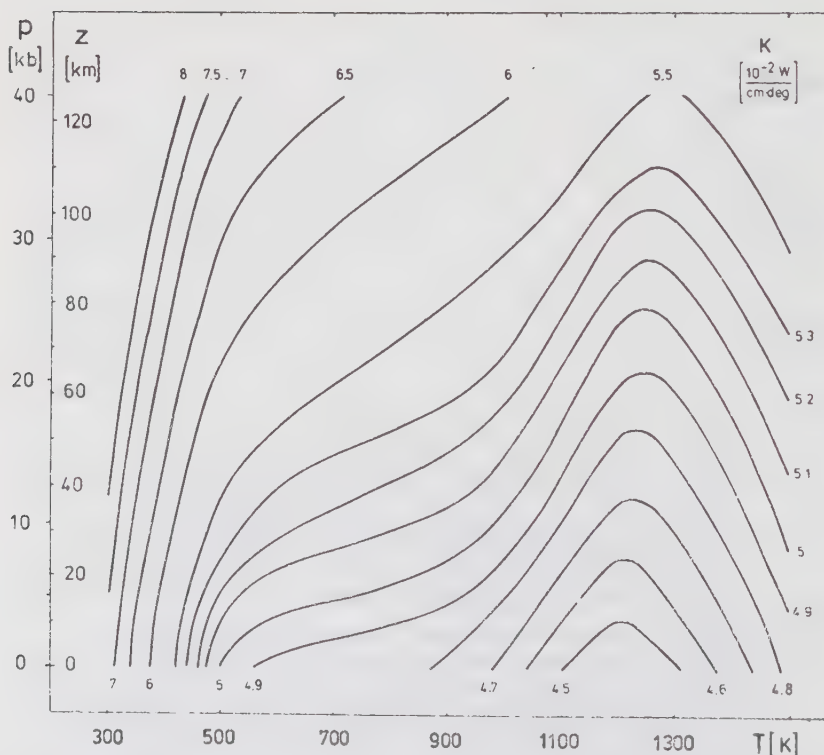


ABB. 11.6 Linien gleicher Wärmeleitfähigkeit K im Druck-Temperatur-Diagramm bzw. Tiefe-Temperatur-Diagramm aufgrund der Ergebnisse in Abb. 10.25

11.2 Wärmeleitfähigkeit der Komponente Olivin $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ im oberen Mantel und in der unteren Kruste

Aufgrund der oben dargelegten Erwägungen scheint es zweckmäßig, die Wärmeleitfähigkeit 'entlang' der vier in Abb. 11.5 wiedergegebenen Geothermen O_1 (BOTTINGA, 1974; ozeanisch, jung), S_1 (MINSTER und ARCHAMBEAU, 1970; Schild) 4a und 4b (CLARK und RINGWOOD, 1964; Ozean und präkambrischer Schild) zu bestimmen. Dies ist unmittelbar möglich mit Hilfe der Abb. 11.6, in der die Linien gleicher Wärmeleitfähigkeit von Olivin $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ in Abhängigkeit von der Temperatur einerseits und dem Druck oder der Tiefe andererseits dargestellt ist. Es sind dies die umgeformten Resultate des Abschnitts 10.1.

Die vier Tiefen-Profile der Wärmeleitfähigkeit K des Olivins $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ in Abb. 11.7 dargestellt bis zu einer maximalen Tiefe von 125 km, weisen nun folgende Merkmale auf:

1. Für Schilde und Kontinente liegt die Wärmeleitfähigkeit stets oberhalb $0.05 \text{ W/cm} \cdot \text{deg}$, für Ozeane wird dieser Wert nur unwesentlich (in geringen Tiefen) unterschritten.
2. Die Wärmeleitfähigkeit weist über einen weiten Tiefen-Bereich hinweg einen ungefähren konstanten, minimalen Wert auf. Für Kontinente und Schilde ist dieser Bereich von etwa 20 km und 100 km Tiefe begrenzt, für Ozeane von etwa 10 km und 50 km.
3. In geringeren Tiefen, über dieser Minimum-Zone, nimmt die Wärmeleitfähigkeit aufgrund des dominierenden Beitrags der Phononen zum Energie-Transport Werte an, die 0.07 W/cm deg übersteigen.
4. Mit größeren Tiefen, unter der Minimum-Zone, wächst die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der an Gewicht gewinnenden Temperatur-Strahlung an. Dabei ist dieser Anstieg unter den Ozeanen etwas stärker als unter Schilden und Kontinenten.

In Abb. 11.7 sind daneben zum Vergleich die Ergebnisse von SCHATZ und SIMMON's (1972) Berechnungen dargestellt, die diese Autoren aufgrund ihrer Wärmeleitfähigkeits-Messungen mit Hilfe der petrologischen Modelle von SCLATER und FRANCHETEAU

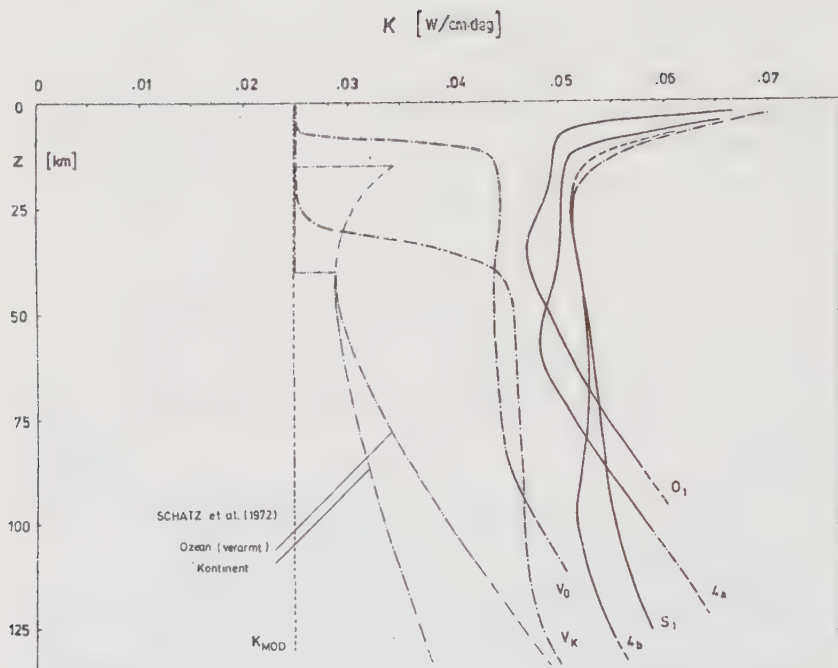


ABB. 11.7 Wärmeleitfähigkeits-Verteilung $K(z)$ für Olivin $\text{Fo}_{82}\text{Fa}_{18}$ gemäß der vier in Abb. 11.5 dargestellten Geothermen O_1 , $4a$ (ozeanisch) und S_1 , $4b$ (kontinental). Zum Vergleich die Wärmeleitfähigkeits-Verteilung von SCHÄTZ et al. (1972), berechnet aufgrund deren Meßergebnisse bei Normal-Druck und des petrologischen Modells von SOLATER et al. (1970) durch Lösung des stationären Wärmeleitungs-Problems. K_{MOD} bezeichnet der in den kinematischen Modellen gebrauchte Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit. V_0 und V_K sollen als Vorschläge die ungefähre, zu erwartende Verteilung der Wärmeleitfähigkeit des realen Mantel-Materials unterhalb Ozean-Böden bzw. Kontinenten bezeichnen.

durchgeführt haben. Obwohl diese Ergebnisse ebenfalls ein Minimum der Wärmeleitfähigkeit zwischen den hohen Werten bei dominierender Gitter- und Strahlungs-Leitung im Falle der

Ozeane aufweisen, unterschieden sie sich doch ganz erheblich von den hier ermittelten, oben beschriebenen Resultaten: Sie sind im Durchschnitt um etwa 40% kleiner, der Bereich minimaler Wärmeleitfähigkeit ist im Falle der Ozeane auf eine einzige Tiefe von 40 km zusammengeschrunpft und im Falle der Kontinente ist ein echtes Minimum gar nicht vorhanden, sondern die minimale Wärmeleitfähigkeit wird in den entsprechend dicken Krusten mit 0.025 W/cm deg konstant angenommen. Außer diesem letzteren Punkt, der sich auf bekannte Daten von Basalten stützt, lassen sich diese Differenzen zu den hier gefundenen Ergebnissen wohl ursächlich darauf zurückführen, daß SCHATZ und SIMMONS den Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit wachsendem Druck erheblich unterschätzt haben. (Ihre Berücksichtigung des Druck-Effektes ist pauschal-theoretisch an den Phononen-Anteil bei hohen Temperaturen gebunden und nicht experimentell fundiert.). Diese Unsicherheiten, zusammen mit denjenigen von SCLATER und FRANCHETEAU's (1970) petrologischen Modellen haben zu den in Abb. 11.5 teilweise dargestellten Geothermen Oa, Ov und K geführt, die, was nach den Ausführungen des vorhergehenden Abschnitts gesagt werden kann, deutlich zu hohe Temperaturen angeben.

11.3 Zur Wärmeleitfähigkeits-Verteilung, wie sie im oberen Mantel und der unteren Kruste zu erwarten ist

Die bisherigen Betrachtungen sind auf reines Olivin $\text{Fe}_{92}\text{Fe}_{08}$ -Material bezogen. Obwohl gemäß sämtlicher in Abschnitt 11.1 erwähnter petrologischer Modelle das Material des oberen Mantels und (im Falle der Kontinente) der unteren Kruste relativ viel Olivin enthält, sind daneben hauptsächlich jedoch noch andere Komponenten wie Pyroxene, Granate und Spinell zu beachten, wenn eine Aussage über die Wärmeleitfähigkeits-Verteilung gemacht werden soll.

In Tab. 11.2 sind deshalb die Ergebnisse von Wärmeleitfähigkeits-Untersuchungen an mehreren relevanten Mineralen - durchgeführt von NORAI (1971) - zusammengestellt. Obwohl die angegebenen Werte durchweg bei Normalbedingungen bestimmt worden sind, und ihnen damit lediglich eine Aussage über den Phononen-Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit zu entnehmen ist,

MINERAL	K [W/cm·deg]
<u>Ultrabasil-Komponenten</u>	
Olivin	0.048- 0.050
Ortho-, Clino-Pyroxen	0.042 - 0.050
Amphibol	0.034 - 0.050
Granate	0.034 - 0.057
<u>Basalt-Komponenten</u>	
Plagioklas	0.017 - 0.025
Orthoklas	0.023
Leucit	0.011

TAB. 11.2 Wärmeleitfähigkeit K von relevanten Gesteins-bildenden Mineralen bei Normal-Bedingungen nach Messungen von HORAI (1971)

kann aufgrund eines Vergleichs mit dem entsprechenden Olivin-Wert und aufgrund der beobachteten Verwandtschaft der Absorptions-Spektren Eisen-haltiger Silikate, wie Olivinen, Pyroxenen und Granaten (MITSAN und SHANKLAND, 1976), davon ausgegangen werden, daß sich auch bei höheren Drucken und Temperaturen die Wärmeleitfähigkeiten weiterer, neben Olivin Volumen-mäßig ins Gewicht fallender Minerale nicht so erheblich von derjenigen von Olivin unterscheiden, wie dies für Krusten-bildenden Basalt festgestellt wird (FUJII und OSAKA (1973) haben für alkalinen Olivin-Basalt mit 4.8% Porosität eine Wärmeleitfähigkeit von nur ca. 0.02 W/cm deg gefunden.).

Wenn also in der unteren Kruste oder unmittelbar darunter im oberen Mantel ultrabasisches Material als vorherrschende Gesteins-Komponente angenommen wird, dann muß zugleich erwartet werden, daß die Wärmeleitfähigkeit schon in entsprechend geringen Tiefen (5-10 km bei Ozeanen, 25-40 km bei Kontinenten) vergleichsweise hohe Werte aufweist. Während

in der oberen Kruste in der Regel von einem Wert von 0.025-0.03 W/cm deg ausgegangen wird (siehe die kinematischen Modelle des Abschnitts 11.1), dürfte nach den vorliegenden Schlüssen hier schon mit Werten zu rechnen sein, die zwischen 0.04 und 0.05 W/cm deg liegen. Gemäß der sich durch sämtliche petrologischen Modelle ziehenden Vorstellung eines mit weiter wachsender Tiefe leicht abnehmenden Olivin-Gehalts einerseits und aufgrund des Anstiegs der Wärmeleitfähigkeit durch Temperatur-Strahlung mit wachsender Tiefe andererseits, ist darüber hinaus zu erwarten, daß dieser Wert in einem noch größeren Tiefen-Bereich ungefähr konstant bleiben wird, als es bei reinem Olivin bei dessen Minimum-Zone der Fall ist. Erst in größeren Tiefen ist dann wohl mit einem deutlichen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zu rechnen. Die in Abb. 11.7 eingezeichneten Kurven V_O und V_K sollen als Vorschläge für eine solchermaßen zu erwartende Wärmeleitfähigkeits-Verteilung unter Ozeanen bzw. Kontinenten zu verstehen sein.

Zwar werden, um solche Aussagen zu präzisieren, noch detaillierte experimentelle Untersuchungen an allen neben Olivin hauptsächlich am Mantelaufbau beteiligten Mineralen durchgeführt werden müssen, doch läßt sich aufgrund der obigen Ergebnisse und Erwägungen hier schon feststellen, daß die Vorstellungen über die Wärmeleitfähigkeits-Verteilung im oberen Mantel und der unteren Kruste, die sich bis heute in den gängigen Modellen niedergeschlagen haben, korrigiert werden müssen: Die bisher verwendeten über die gesamte Lithosphäre gemittelten Wärmeleitfähigkeits-Werte, die etwa gleich denen der in Abb. 11.7 eingetragenen Gerade K_{MOD} sind, sind weit aus zu gering. Die Annahme eines solchen konstanten Mittelwertes für die gesamte Lithosphäre bei den Berechnungen im Rahmen der kinematischen Modelle ist nicht gerechtfertigt.

Aus den vorliegenden Meßergebnissen lassen sich folgende Konsequenzen erschen: Wenn gemäß den Vorschlägen V_O und V_K die Wärmeleitfähigkeit in den größten Teilen der Lithosphäre sehr viel höher ist, als bisher angenommen, dann ist hiermit zugleich eine Entscheidung verbunden für SCLATER und FRANCHE-TEAU's (1970) an radioaktiven Elementen verarmtes petrologisches Modell (Abb. 11.4a), sofern sich die dort gemachten

Annahmen über die Temperatur oder den Wärmestrom an der Grenze der ozeanischen Lithosphäre halten lassen. Es wird sich in der Zukunft erst herausstellen, inwieweit Berechnungen über die kinematischen Modelle für die Annahme einer gemittelten radiogenen Wärmeproduktion $\dot{Q}_V$ dann ebenso wenig zu rechtfertigen sein wird, wie die Annahme einer gemittelten Wärmeleitfähigkeit, zu anderen Vorstellungen von der Temperatur-Verteilung in der Nähe des 'Spreading'-Zentrums mittelozeanischer Rücken führen werden. Modelle, die zufriedenstellend zutreffende Aussagen etwa über den petrologischen Aufbau der Ozean-Lithosphäre machen wollen (z.B. das Modell von FORSYTH und PRESS, 1971), werden eine erhebliche Variation der Wärmeleitfähigkeit und auch der Wärmeproduktion in ihrem Kalkül berücksichtigen müssen.

Als weitere Konsequenz der vorliegenden Meßergebnisse soll verdeutlicht werden, welchen starken Einfluß eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit in größeren Lithosphären-Tiefen etwa auf die Modell-Vorstellungen über den Wärmestrom haben kann, der von unten in die kontinentale Lithosphäre aufsteigt. MINSTER und ARCHAMBEAU (1970) rechnen in ihren Kontinental-Modellen mit einer Wärmestrom-Dichte j_{200} in 200 km Tiefe (Grenze Lithosphäre-Asthenosphäre) von $0.6 \mu W/cm^2$. JORDAN (1975) gibt in Anlehnung an SCLATER und FRANCHETEAU's (1970) Modell-Vorstellungen (s. Abb. 11.4a) über den Wärmestrom an der Basis der Kruste j_K (40 km) = $2.6 \mu W/cm^2$ eine Abschätzung der maximal zu erwartenden Wärmestrom-Dichte j_{200} nach der Beziehung

$$j_{200}^{max} = j_K - \dot{Q}_V \Delta z \left\{ 1 - \left[1 - \frac{2}{\dot{Q}_V \Delta z} (j_K - K \frac{\Delta T}{\Delta z}) \right]^{1/2} \right\} \quad (11.1)$$

$\dot{Q}_V$ radiogene Wärmeproduktion unterhalb der Kruste

Δz vertikaler Abstand zwischen der MOHO und der Lithosphärenbasis

ΔT zugehörige Temperatur-Differenz

K mittlere Wärmeleitfähigkeit des oberen Mantels.

Mit $\Delta z = 200 \text{ km} - 40 \text{ km} = 160 \text{ km}$, $\Delta T = 1470 \text{ K} - 700 \text{ K} = 770 \text{ K}$, einer maximal zugelassenen Wärmeproduktion von $\dot{Q}_V = 1.68 \cdot 10^{-13} \frac{W}{cm^3}$ und dem wie bisher üblich als klein angenommenen Wärmeleitfähigkeits-Wert $K = 0.03 \text{ W/cm deg}$ erhält

$$JORDAN \quad j_{200}^{max} = 0.88 \mu W/cm^2 . \quad (11.2)$$

Wird die Wärmeleitfähigkeit entsprechend den hier gewonnenen Erkenntnissen und den darüberhinausgehend angestellten Folgerungen zu größeren Werten hin variiert, dann ergeben sich die in Tab. 11.3 dargestellten maximal zu erwartenden Wärmeflüsse.

K [W/cm deg]	$j_{200}^{\max}$ [W/cm ²]
0.040	$1.82 \cdot 10^{-6}$
0.042	$1.94 \cdot 10^{-6}$
0.045	$2.12 \cdot 10^{-6}$
0.048	$2.29 \cdot 10^{-6}$
0.050	$2.41 \cdot 10^{-6}$

TAB. 11.3 Abhängigkeit der an der Lithosphären-Basis (200 km) maximal zu erwartenden Wärmestrom-Dichte j_{200} von der mittleren Wärmeleitfähigkeit K im oberen Mantel.

Sie sind erheblich größer als JORDAN's Wert (11.2) und kommen der Vorstellung von

$$\text{SCLATER und FRANCHETEAU (1970)} \\ \text{mit } j_{200} = 2.52 \text{ W/cm}^2 \quad (11.3)$$

umso näher, je größer die Wärmeleitfähigkeit K angenommen wird, und zwar ohne daß, wie bei diesen Autoren angenommen, an der Lithosphären-Basis eine für Kontinente unrealistisch hohe Temperatur (1800 K !) zugrundegelegt werden muß.

Schließlich scheinen die hier vorgestellten hohen Wärmeleitfähigkeits-Werte im oberen Mantel auch die Schwierigkeiten gegenstandslos machen zu können, von denen CLARK und RINGWOOD (1964) bei den Berechnungen mit ihrem selbst-konsistenten Modell berichten. Die kleinen Wärmeleitfähigkeits-Werte, wie sie von diesen Autoren den Messungen von BIRCH und CLARK (1940) (durchgeführt bei Normaldruck) mit 0.03 W/cm deg entnommen werden, können den beobachtbaren Oberflächen-Wärmestrom nicht erklären. Clark und RINGWOOD's Versuch, dieses Dilemma zu entgehen, indem sie einen starken Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen über ein T^3 -Gesetz aufgrund stark anwachsender Temperatur-Strahlung annehmen,

ist zum einen nicht richtig, was durch die Existenz einer erheblichen Temperatur-Abhängigkeit der mittleren freien Photonen-Weglänge bedingt ist (s. Kap. 3 und 4), und zum anderen scheint es, daß dieser Versuch gemäß der hier vorliegenden Ergebnisse gar nicht nötig ist, da die Wärmeleitfähigkeit als erheblich größer auch bei geringeren Temperaturen vorausgesetzt werden muß.

Insgesamt wird mit diesen Betrachtungen klar, wie kritisch die genaue Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit des oberen Mantels die Vorstellungen über den gesamten thermischen Zustand des oberen Mantels zu beeinflussen vermag.

12. ZUSAMMENFASSUNG

Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit von polykristallinem, natürlichem Olivin Fo_{92} sind bis zu 25 kb und 1500 K in einer Kolben-Zylinder-Apparatur mit einer für die hiermit verbundenen Geometrie modifizierten ÄNGSTRÖM-Methode bestimmt worden.

Die experimentelle Bestimmung der thermischen Leitfähigkeiten von Olivin bei hohen Temperaturen und hohen Drucken ist gekennzeichnet durch zwei hauptsächliche Probleme, die bei bisherigen Arbeiten nicht beachtet wurden.

1. Bei hohen Temperaturen ist die Temperatur-Strahlung maßgeblich am Wärme-Transport im Kristall beteiligt. Die Physik des Energie-Transports durch Photonen führt zu Schwierigkeiten, aus den Meßgrößen des Labor-Experimentes definierte thermische Leitfähigkeiten bestimmen zu können.
2. Bei Hochdruck-Experimenten werden die für die Probe zu ermittelnden Meßergebnisse beeinflusst durch die thermischen Eigenschaften der Proben-Umgebung.

Beiden Problemen werden in der vorliegenden Arbeit Rechnung getragen: 1. Die Theorie über die Wärmeleitfähigkeit durch Temperatur-Strahlung ist dahingehend entwickelt worden, daß sie auch bei den extremen Bedingungen des Labor-Experimentes anwendbar ist und 2. ist ein allgemeines Auswertungs-Kalkül für die hier verwendete Meßmethode entwickelt worden, das den Einfluß sämtlicher Druck-Übertragungsmittel auf das Meßergebnis berücksichtigt.

Die große mittlere freie Weglänge der Photonen im einkristallinen Olivin (z.T. > 1 cm) einerseits und die Forderung, sich beim Hochdruck-Experiment auf ein möglichst kleines Proben-Volumen zu beschränken, andererseits, sind widersprüchliche Bedingungen. In der vorliegenden Arbeit hat dieses Problem umgangen werden können, indem die Untersuchungen an polykristallinem, gesintertem Olivin durchgeführt worden sind. Damit verbunden ist eine künstliche Isotropisierung der thermischen Leitfähigkeiten der Olivin-Probe.

Da sich die thermischen Leitfähigkeiten besonders bei hohen Temperaturen als stark abhängig von der Korngröße der Kristallite erweisen und da zu ihrer experimentellen Bestimmung große Proben-Volumina unter Druck gesetzt werden müssen, ist man bei der Frage nach der Verteilung der thermischen Leitfähigkeiten der Olivin-Komponente im oberen Erd-Mantel angewiesen 1. bei Messungen am polykristallinen Material auf eine Extrapolation auf weit grobkörnigeres, nahezu einkristallines Material und 2. auf eine Extrapolation der Meßergebnisse auf Tiefen größer als ca. 80 km (= 27 kb).

Während letztere Extrapolation zumindest bis auf Tiefen, die nicht größer als ca. 150 km sind, sich als relativ unproblematisch erweist, gilt das keinesfalls für die erstere Extrapolation. Zur Rechtfertigung der Extrapolation auf thermische Leitfähigkeits-Verhältnisse im Olivin, und zwar in einem Kristall-Zustand wie er im oberen Erd-Mantel vorkommend angenommen werden darf, muß neben der theoretischen Beschreibung des Wärmeleitungs-Beitrags der Temperatur-Strahlung für optisch verschieden stark streuenden Olivin vor allen Dingen eine möglichst genaue Identifizierung dieses Beitrags bei den Untersuchungen am polykristallinen Material erreicht werden. Als eine der hauptsächlichen Aufgaben ist dies in der vorliegenden Arbeit zufriedenstellend gelungen.

Voraussetzung dafür ist unter anderem der geringe relative Meßfehler bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperatur, der auf ca. 1% reduziert werden konnte (Ein relativer Fehler von 3% bei der Bestimmung des Druckes ist in diesem Zusammenhang unerheblich).

Die Strahlungs-Theorie von CLARK (1957b), die den Beitrag der Temperatur-Strahlung zum Wärmefluß j_{RAD} in Abhängigkeit von der Temperatur beschreibt, ist nicht anwendbar auf Festkörper, in denen die mittlere freie Weglänge der Photonen stark mit der Temperatur variiert. Dies ist für Olivin der Fall. Ganz besonders sind die Voraussetzungen der CLARK'schen Theorie verletzt, wenn - wie hier - bei Labor-Experimenten der Temperatur-Gradient in der Probe bis zu Werten von ca. $\nabla T = 30$ deg/cm gesteigert werden muß.

Die in vorliegender Arbeit entwickelte, auf CLARK's Vorgehens-

weise aufbauende Strahlungs-Theorie läßt eine beliebige Variation des spektralen Extinktions-Koeffizienten ϵ_λ mit variieren der Temperatur T zu. Auch an den Temperatur-Gradienten werden von vorneherein keine einschränkenden Bedingungen gestellt. Im Rahmen der experimentellen Zielsetzung der vorliegenden Arbeit für polykristallinen Olivin genügt es, die Größen Streu-Koeffizient σ und Brechungs-Index n als Temperatur-unabhängig zu betrachten (Die theoretische Entwicklung ist jedoch so angelegt, daß - falls nötig - analog zur Berücksichtigung der Temperatur-Abhängigkeit des Extinktions-Koeffizienten ϵ auch die Temperatur-Abhängigkeit und auch die Abhängigkeit von der Wellenlänge der Photonen für die beiden Größen σ und n in die Theorie eingeschlossen werden kann). Die Theorie gilt für das 'Innere' eines Körpers, schließt also die Existenz strahlender Begrenzungsflächen aus.

Das theoretische Ergebnis (4.11a-c bzw. A1.23a-e) stellt den Wärme-Fluß j_{RAD} dar als Produkt der Entwicklung nach Termen vektorieller Orts-Ableitungen der Temperatur in erster und dritter Ordnung. In guter Näherung wird dabei j_{RAD} alleine beschrieben durch die Summe eines bezüglich des Temperatur-Gradienten ∇T linearen Termes und eines cubischen Termes $\sim \nabla T^3$. Beide Terme unterscheiden sich von CLARK's Ergebnis. Während in linearen Term ein additiver Ausdruck gegenüber CLARK's Ergebnis hinzutritt, der neben sämtlichen oben erwähnten optischen Größen (n, σ, ϵ) und der PLANCK'schen Strahlungs-Funktion J vor allem von der ersten Temperatur-Ableitung des Extinktions-Koeffizienten abhängt, ist der cubische Term in komplizierter Weise bestimmt durch höhere Temperatur-Ableitungen der Größen ϵ und J .

Die Strahlungs-theoretischen Berechnungen liefern eine Reihe von einschränkenden Bedingungen für die experimentelle Durchführung der Messungen.

Bei vorgegebenen optischen Größen und Temperaturen ist mit der Forderung, den Wärme-Fluß j_{RAD} gut durch den bezüglich des Temperatur-Gradienten ∇T linearen Term approximieren zu können (um damit überhaupt eine Wärmeleitfähigkeit durch Temperatur-Strahlung definieren zu können), eine Einschränkung des beim Experiment maximal zulässigen Temperatur-Gradienten ∇T verbunden. (Möglichst hohe ∇T -Werte beim Experiment sind unerlässlich

zur Optimierung der Meßgenauigkeit). Numerische Berechnungen des Verhältnisses von cubischem zu linearem Term des Wärme-Flusses j_{RAD} in Abhängigkeit von ∇T sind hier mit Hilfe bekannter Extinktions-Daten für Olivin bei mehreren Temperaturen durchgeführt worden (Abb. 6.1). Die Ergebnisse zeigen, daß Experimentatoren, die sich an CLARK's theoretischen Ergebnissen orientieren, mit Sicherheit keine definierte Wärmeleitfähigkeit messen.

Eine zweite, von obiger Einschränkung unabhängige Bedingung an den maximal zulässigen Temperatur-Gradienten ∇T ist bei vorgegebenen Extinktions-Verhältnissen formuliert und beachtet worden. Sie ergibt sich aus zur Kalkulierbarkeit des Temperatur-Strahlungs-Feldes notwendigen Konvergenz-Kriterien (A2.14), die die Existenz der theoretischen Ergebnisse erst garantieren.

Die Wärmeleitfähigkeit des Olivins variiert mit veränderlicher Temperatur. Es ist dies der Grund für die Nicht-Linearität der allgemeinen Differential-Gleichung der Wärmeleitung (unabhängig vom Beitrag der Temperatur-Strahlung zum Wärme-Transport). Abschätzungen für Olivin zeigen jedoch, daß die exakte nicht-lineare Differential-Gleichung in sehr guter Näherung durch eine einfachere, ebenfalls nicht-lineare Differential-Gleichung der Wärmeleitung ersetzbar ist. Diese wiederum kann integriert werden für den speziellen Fall stationärer Wärmeleitung. Dabei erweist sich die zugehörige Lösung vernachlässigbar unterschiedlich zu der Lösung der linearisierten Differential-Gleichung der Wärmeleitung, wenn die sich schon aus der Strahlungs-Theorie ergebenden Bedingungen an den maximal zulässigen Temperatur-Gradienten erfüllt sind.

Zur Bestimmung der Meßergebnisse im Rahmen der hier verwendeten ÅNGSTRÖM-Methode kann schließlich von einer Differential-Gleichung (2.9) ausgegangen werden, in der die Material-Größen Wärme-Leitfähigkeit, Temperatur-Leitfähigkeit, spezifische Wärme und Dichte als in sehr guter Näherung konstant betrachtet werden dürfen, wenn für die maximal zulässigen Amplituden der Temperatur-Wellen formulierte Kriterien erfüllt werden.

Das Auswertungs-Kalkül für die Meßwerte der hier verwendeten modifizierten ÅNGSTRÖM-Methode beruht auf der exakten Lösung der linearisierten Differential-Gleichung der Wärmeleitung

(2.9) für ein System von N aneinandergrenzender, Zylinder-Rohr-förmiger Medien. Dabei ist das innerste Medium die Probe, die nach außen sich anschließenden Medien schließen sämtliche Druck-Überträger ein. Jedes Medium ist dadurch charakterisiert, daß in ihm die thermischen Eigenschaften als konstant betrachtet werden. Vorgegebener Wärmefluß an der Innen-Begrenzung der Probe und vorgegebene Temperatur an der Außen-Begrenzung der Druck-Kammer garantieren die bei Hochdruck-Experimenten bisher vernachlässigte Festlegung der Randbedingungen. In der Reihenfolge der von außen nach innen sich anschließenden Druck-Überträger müssen deren thermische Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in getrennten Experimenten sukzessive bestimmt werden.

Numerische Auswertungen der Meßdaten mit Pyrophyllit als Probe zeigen zum einen, daß bei der hier verwendeten Hochdruck-Anordnung in einer Zylinder-Apparatur die Anzahl N der betrachteten Medien konstanter thermischer Eigenschaften nicht über $N=5$ ausgedehnt zu werden braucht, zum anderen, daß die alleinige Beachtung der Probe ($N=1$) zu einem Fehler von 28% für die Temperatur-Leitfähigkeit führt.

Die exakte Lösung der linearen Differential-Gleichung der Wärmeleitung beinhaltet die auf der Symmetrie-Achse der zylindrischen Anordnung divergierende 1. HANKEL-Funktion nullter Ordnung; dieser Teil der Lösung ist bisher von mehreren Experimentatoren bei der Auswertung unterschlagen worden. Es kann gezeigt werden, daß durch eine solche Vorgehensweise und durch die Nicht-Beachtung des Einflusses der Proben-Umgebung auf die Meßergebnisse die zu der ÅNGSTRÖM-Methode gehörigen Auswertungskalküle von FUJISAWA et al. (1968) und STAUDACHER (1972) falsch sind.

Die hier verwendete Druck-Kammer hat einen Innen-Durchmesser von 35 mm. Durch eine spezielle Anordnung der Probenraum-Beheizung einerseits und die Einbettung der Probe in Poryphyllit und NaCl andererseits haben Olivin-Proben mit einer Länge von 65 mm und einem Durchmesser von 22 mm Umgebungstemperaturen und Drucken ausgesetzt werden können, die innerhalb der Probe maximal 3% variierten.

Die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit an polykristallinem, gesinterten Olivin Fo_{92} vom Dreiser Weiher (Eifel) zeigen bei steigendem Druck p eine lineare Zunahme sowohl der Wärmeleitfähigkeit K als auch der Temperaturleitfähigkeit D . Dabei fallen die Steigungen $\partial K/\partial p$ und $\partial D/\partial p$ monoton mit wachsender Temperatur.

Ein Vergleich mit den Aussagen der phänomenologischen Theorien von LAWSON (1957) und MOONEY und STEG (1969) bei gemäßigten Temperaturen ($T < 800\text{K}$; hier wird der Wärme-Transport allein durch Phononen-Beiträge bestimmt), weist die experimentell ermittelten Steigungs-Werte als das 2-3fache der theoretisch erwarteten Werte aus. Die theoretischen Werte werden dabei durch Größen bestimmt, die die Elastizität des Einkristalls beschreiben. Durch alleinige Betrachtung der Druckabhängigkeit des 3-Phononen-Streuprozess-Anteils am Wärmewiderstand (K_{PH}^{-1}) läßt sich jedoch zeigen, daß die Steigungen $\partial K_{\text{PH}}/\partial p$ innerhalb des von den beiden theoretischen Werten begrenzten Intervalls liegen.

Dies bedeutet - was durch Ergebnisse über die Temperatur-Abhängigkeit des Wärmewiderstandes bei verschiedenen Drucken unterstrichen wird - daß die starke Druck-Abhängigkeit des Wärmewiderstandes durch Phononen-Streuprozesse an Gitterfehlern (K_{GF}^{-1}), der bei polykristallinen Proben hauptsächlich durch die Existenz der Korn-Grenzflächen bedingt ist, die Meßwerte erheblich beeinflusst. Es ist möglich, diesen Störeffekt, hervorgerufen durch die Aufbereitung der Probe, zu eliminieren.

Die Variationen der Kehrwerte der Wärmeleitfähigkeit und auch der Temperaturleitfähigkeit mit variierender Temperatur lassen sich von Raum-Temperatur bis zu etwa 750 K sehr gut durch eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur T beschreiben (z.B. $K^{-1} = a_K + b_K T$). Nach den heutigen Kenntnissen von relevanten Wärmeleitungs-Mechanismen ist der Term $b_K T$ zu interpretieren als der Beitrag von 3-Phononen-Streuprozessen zum Wärmewiderstand, die Temperatur-unabhängige Größe a_K als der Beitrag von Phononen-Streuprozessen an Gitter-Fehlern ($a_K = K_{\text{GF}}^{-1}$). Beide Temperatur-Konstanten, a_K und b_K variieren mit veränderlichem Druck. Während b_K mit steigendem Druck linear fällt, fällt a_K am stärksten bei kleinen Drucken und scheint für große Drucke ($p > 50\text{kb}$) assymptotisch einem konstanten Wert zuzustreben. Die

Druck-Abhängigkeit der die 3-Phononen-Streuprozesse beschreibende Größe b_K ist als ein Charakteristikum des Olivin-Kristall-Gitters zu interpretieren, diejenige der die Phononen-Streuprozesse an Gitter-Fehlern beschreibende Größe a_K als eine Größe, die hauptsächlich durch den Proben-Zustand bestimmt wird. Denn bei polykristallinen Proben bestehen die Gitter-Fehlstellen weniger in Isotopen, chemischen Verunreinigungen, Fremdeinschlüssen, Versetzungen, FRENCKEL- oder SCHOTTKY-Defekten, als in den durch die Korn-Grenzen bedingten Fehlordnungen.

Der Linearität der Beziehung zwischen Wärmewiderstand und Temperatur ist darüberhinaus zu entnehmen, daß Phononen-Streuprozesse höherer Ordnung, wie etwa 4-Phononen-Prozesse, den Wärme-Transport im Olivin nicht merklich beeinflussen.

Annähernd unabhängig vom Druck weichen die Beziehungen zwischen Wärmeleitfähigkeit bzw. Temperaturleitfähigkeit und der Temperatur für Temperaturen größer etwa 800 K von der linearen Variation ab. Beide Leitfähigkeiten fallen weniger stark mit der Temperatur ab, als dies aufgrund von Phononen-Streuprozessen zu erwarten ist, erreichen zwischen 1200 und 1300 K ein Minimum und steigen mit weiter wachsender Temperatur wieder an.

Bei der Frage, welche Energie-Transport-Mechanismen verantwortlich für diese Abweichungen sind, kann heute auf detailliert vermessene und interpretierte optische Absorptions-Spektren von Eisen-haltigem Olivin zurückgegriffen werden. Eine Analyse dieser Informationen hinsichtlich der physikalischen Vorgänge, die zur Wärmeleitung beitragen können, gestattet zunächst mit Hilfe der theoretischen Beziehung von PIKUS (1956) den Einfluß der Exzitonen-Wanderung auf die Wärmeleitfähigkeit abschätzend zu berechnen. Danach ist für Olivin auch bei extrem hohen Temperaturen die Wärmeleitung durch Exzitonen-Wanderung verschwindend klein. Dies gilt selbst bei zugrundegelegten extrem großen mittleren freien Weglängen (1000Å). Der hauptsächlichste Grund dafür ist der hohe Betrag der Aktivierungs-Energie für den Grundzustand des Exzitons (8.4eV für $Fe_{90}Ta_{10}$).

Dieses Ergebnis widerlegt die spekulativen Kalkulationen von

LAWSON und JAMIESON (1958) und LUBIMOVA (1968). Sie haben, sich stützend auf CLARK's (1957a) unzutreffende Interpretationen des von ihm im Bereich kleiner Photonen-Energien vermessenen Absorptions-Spektrums, Exzitonen-Wärmeleitfähigkeiten angegeben, die die hier experimentell gefundene Abweichung der Wärmeleitfähigkeit vom Phononen-Beitrag z.T. um ein Vielfaches übertreffen.

Als ebenfalls verschwindend gering kann der Beitrag zur Wärmeleitung durch ambipolaren Ladungs-Transport in den ausgedehnten Energie-Bändern abgeschätzt werden. Die Diffusion der Anregungs-Energie vom Betrag der Energie-Lücke des Olivins (8.6eV) in Richtung des Temperatur-Gradienten, verbunden mit der gemeinsamen Wanderung von Elektronen und Löchern, erweist sich - wie im Falle der Exzitonen-Wanderung - hauptsächlich aufgrund des hohen Betrages der Energie-Lücke als bedeutungslos.

Einen zwar weitaus größeren, aber zur Erklärung der hier beobachteten Wärmeleitfähigkeits-Variation ebenfalls vernachlässigbaren Beitrag zum Wärme-Transport liefern die polaren Ladungs-Bewegungen, von durch System-fremde Mechanismen erzeugten Ladungsträgern in den ausgedehnten Energie-Bändern. Durch Berücksichtigung bekannter, analysierter Daten über die Variation der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur beinhaltet die quantitative Abschätzung sämtliche aufgrund bekannter Interpretationen der Absorptions-Spektren diskutierten möglichen Ladungs-Bewegungen.

Besonders von Ladungs-Bewegungen außerhalb der ausgedehnten Energie-Bänder (Elektronen-Hopping, Ionen-Wanderung) kann im Bereich der hier betrachteten Temperaturen kein relevanter Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit erwartet werden.

Die beobachtete Differenz zwischen totaler Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit, die aufgrund des Beitrags der Phononen-Streuung zu erwarten ist, wird erklärt durch den Energie-Transport der Temperatur-Strahlung. Anwendung der hier entwickelten Strahlungs-theoretischen Aussagen (4.20a,b) auf polykristallinen Olivin gestattet, mit Hilfe bekannter Daten über den Extinktions-Koeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur und Photonen-Wellenlänge die Temperatur-Variation

dieser Wärmeleitfähigkeits-Differenz innerhalb des gesamten betrachteten Temperatur-Intervalls (800 K bis 1500 K) gut zu beschreiben. Die Ergebnisse werden durch Anpassung des Streu-Koeffizienten bei nur einer einzigen Temperatur (1100 K) erhalten.

Der angepasste Streu-Koeffizient fällt mit wachsendem Druck. Bei polykristallinem Olivin ist dieser Effekt weit größer als der Effekt, den ein variierender Druck durch Beeinflussung des Absorptions-Spektrums bei einkristallinem Olivin bewirkt. Als Ursache wird die starke Veränderung der räumlichen Verhältnisse in der Umgebung der Korn-Grenzflächen der polykristallinen Probe bei variierendem Druck gesehen.

Extrapolation auf die Wärmeleitfähigkeit des idealen Olivin-Einkristalls, bei dem sowohl die Streuung der Photonen als auch die Streuung der Phononen an festen Streu-Zentren fehlt, liefert weit größere Werte für die Wärmeleitfähigkeit als an der polykristallinen Probe beobachtet worden sind. Jedoch sind sie noch kleiner als Wärmeleitfähigkeiten, von denen von anderen Autoren aufgrund von Messungen an einkristallinem Olivin berichtet wird.

Für reale Einkristalle läßt sich ein Intervall angeben, innerhalb dessen die extrapolierte Wärmeleitfähigkeit von Olivin ρ_{92} in Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten ist. (Abb. 10.23). Dies ist möglich einerseits aufgrund der experimentell ermittelten Druck-Abhängigkeiten sowohl des Temperatur-unabhängigen Teils des Phononen-Wärmewiderstandes als auch des optischen Streu-Koeffizienten, andererseits aufgrund der für einkristallinen Olivin bekannten Extinktions-Daten. Bei höheren Temperaturen (> 800 K) ist die Unsicherheit der Extrapolation klein.

Die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem Olivin wird als gering eingeschätzt. Dies legen nahe vor allem bekannte Daten über die Anisotropie der Schallgeschwindigkeiten und die Dominanz des isotropen Photonen-Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen.

Betrachtungen einer Reihe bekannter refraktions-seismischer Untersuchungen über die geringe Anisotropie der Geschwindigkeit seismischer Wellen, die in manchen Regionen unter

der MOHO-Diskontinuität beobachtet worden ist, gestatten, davon ausgehen zu können, daß die Vernachlässigung der Anisotropie bei der Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit, die für die Olivin Fo_{92} -Komponente im Erdinnern zu erwarten ist, keinen nennenswerten Fehler darstellt.

In Abhängigkeit von Temperatur und Druck wird hier die Wärmeleitfähigkeit für einen Olivin Fo_{92} -Riesen-Polykristall angegeben, mit dessen Hilfe sich die Verhältnisse im Erdinnern am besten beschreiben lassen dürften.

Aussagen über die Variation der Wärmeleitfähigkeit der Olivin- Fo_{92} -Komponente in der unteren Kruste und dem oberen Mantel in Abhängigkeit von der Tiefe lassen sich machen auf der Basis von Temperatur-Tiefen-Funktionen. Allerdings ist die Kenntnis über die Temperatur-Tiefen-Funktionen zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht abgeschlossen. Theoretische Modelle, mit deren Hilfe diese Funktionen etwa unter Ozeanböden ermittelt worden sind, hängen ihrerseits kritisch von der Wärmeleitfähigkeits-Verteilung im Erdinnern ab. Vier Temperatur-Tiefen-Funktionen werden im Rahmen einer eingehenden Analyse des weit streuenden Daten-Materials, basierend auf petrogenetischen oder theoretischen, die Kinematik der ozeanischen Lithosphäre beschreibenden Modelle, ausgesucht.

Es zeigt sich, daß die Darstellung der vier resultierenden Wärmeleitfähigkeits-Verteilungen bis in Tiefen von 125 km ein nahezu einheitliches Bild ergibt (Abb. 11.7). Danach ist die Wärmeleitfähigkeit der Olivin Fo_{92} -Komponente in einem weiten Tiefen-Bereich mit Werten von etwa 0.05 W/cm deg ($=0.012 \text{ cal/cm deg sec}$) minimal. Unter Kontinenten und Schilden erstreckt sich diese Minimum-Zone von 20 km bis 100 km, unter Ozeanen von 10 km bis 50 km. In geringeren Tiefen, über dieser Minimum-Zone, nimmt die Wärmeleitfähigkeit des Olivin aufgrund des dominierenden Beitrags der Phononen Werte an, die 0.07 W/cm deg ($\approx 0.0165 \text{ cal/cm deg sec}$) übersteigen. In größeren Tiefen, unter der Minimum-Zone, wächst die Wärmeleitfähigkeit wegen der zunehmenden Temperatur-Strahlung an. Der Anstieg ist am stärksten unter Ozeanen.

Auf der Basis vorliegender Ergebnisse für Olivin Fo_{92} und bekannter Daten sowohl der Wärmeleitfähigkeiten bei Normal-Be-

dingungen als auch der Absorptions-Spektren verschiedener, für den Aufbau der unteren Kruste und des oberen Mantels ähnlich relevanter Minerale (Clino-, ortho-Pyroxen, Amphibol, Granate) können Vorschläge über die Verteilungen der Wärmeleitfähigkeit unter Ozeanböden und Schilden oder Kontinenten gemacht werden. Danach ist die Wärmeleitfähigkeit unter Ozeanböden in Tiefen größer als 20 km größer als etwa 0.045 W/cm deg ($\approx 0.011 \text{ cal/cm deg sec}$), ein Wert der unter Schilden und Kontinenten erst bei etwa 40 km erreicht wird. Meist hat man bisher 0.03 W/cm deg ($\approx 0.007 \text{ cal/cm deg sec}$) als Betrag der Wärmeleitfähigkeit aufgrund experimenteller Ergebnisse an Basalten angenommen. Die Annahme derart kleiner, mit der Tiefe nicht variierender Werte erscheint nicht gerechtfertigt.

Schließlich kann gezeigt werden, wie sehr sich die hier vollzogene Korrektur der Vorstellungen über die Wärmeleitfähigkeits-Verteilung auswirken etwa auf bisherige Modell-Vorstellungen über den Wärmefluß unmittelbar unterhalb der kontinentalen Lithosphäre oder über den Betrag der radiogenen Wärmeproduktion in der ozeanischen Lithosphäre.

Über die bei variablen Drucken und Temperaturen experimentell bestimmten thermischen Leitfähigkeiten läßt sich durch Berechnung der Dichte die spezifische Wärme bei konstantem Druck ermitteln. Sie wächst mit der Temperatur monoton an und steht in guter Übereinstimmung mit bekannten Ergebnissen kalorimetrischer Untersuchungen bei Normal-Druck an Forsterit. Dies hängt zusammen mit der nur sehr schwachen Abnahme der spezifischen Wärme bei wachsendem Druck. Für alle hier betrachteten Temperaturen sind die Werte, die die Variation der spezifischen Wärme bei variierendem Druck beschreiben, konsistent mit den entsprechenden Werten, die sich über den 2. Hauptsatz der Wärmetheorie aus der Änderung des thermischen Ausdehnungs-Koeffizienten mit variierender Temperatur gewinnen lassen.

Die Variationen der Wärme-Leitfähigkeit und der Temperatur-Leitfähigkeit mit Druck und Temperatur, geben - soweit sich Phononen-Streuprozesse erfassen lassen - Auskunft über verschieden definierte GRÜNEISEN-Parameter γ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Der über die Volumen-Abhängigkeit der DEBYE-Temperatur Θ definierte Parameter γ_{Θ} (5.11) nimmt gleichermaßen wie der durch die GRÜNEISEN-Gleichung (5.14) definierte Parameter γ_{Th} (meist als GRÜNEISEN-'Konstante' bezeichnet) bei Olivin Fe_{92} nur äußerst gering mit steigendem Druck ab. Mit steigender Temperatur ($T > 450$ K) sinken außerdem beide Größen geringfügig in Richtung asymptotischer Werte ab, sodaß sie in guter Näherung als Konstanten bezeichnet werden können. Die asymptotische Unabhängigkeit von der Temperatur kann erklärt werden durch das Hochtemperatur-Grenzverhalten der allgemein über die Volumen-Abhängigkeit der Normal-Moden (q, j) der Gitterschwingungen definierten GRÜNEISEN-Parameter γ_{qj} (5.9).

Die Beträge der beiden Parameter γ_{Θ} und γ_{Th} unterscheiden sich erheblich. $\gamma_{\Theta} \approx 2.2$ ist etwa um den Faktor 2 größer als $\gamma_{Th} \approx 1.08$. Dabei fügen sich die γ_{Th} -Werte des vorliegenden 1.5%-porösen, polykristallinen Olivins gut in das von anderen Autoren abgesteckte Intervall zwischen den (bei Normal-Druck bestimmten) γ_{Th} -Werten für einkristallinen und polykristallinen, höher porösen Olivin.

Für den GRÜNEISEN-Parameter γ_{HT} - er setzt sich als Grenzfall hoher Temperaturen im Rahmen der DEBYE-Näherung additiv aus den Parametern γ_p und γ_s zusammen, die sich allein aus den Druck-Abhängigkeiten der beiden Wellen-Geschwindigkeiten v_p und v_s berechnen lassen - ergibt sich für Olivin Fe_{92} $\gamma_{HT} = 1.48$. Dieser Wert stimmt zufriedenstellend überein mit $\gamma_{\Theta_{vm}} = 1.37$, einem GRÜNEISEN-Parameter, der über die Volumen-Abhängigkeit der DEBYE-Temperatur Θ definiert ist; dabei wird die Volumen-Abhängigkeit von Θ aus der Druck-Abhängigkeit der dem DEBYE-Modell zugrundeliegenden mittleren Festkörperwellen-Geschwindigkeit v_m (3.15), also wiederum aus Daten bestimmt, die die Elastizität des Olivin charakterisieren.

Die Diskrepanz zwischen den verschieden definierten Parametern γ_{Th} , γ_{HT} (bzw. $\gamma_{\Theta_{vm}}$) und γ_{Θ} kann qualitativ erklärt werden. Die DEBYE-Temperatur Θ_D , die über die Phasengeschwindigkeiten v_p und v_s (bzw. v_m) von Normal-Moden (q, j) kleiner Wellen-Vektor-Beträge $|q|$ definiert ist, stimmt im Falle der komplizierten Gitter-Struktur des Olivins (28 Atome pro Elementarzelle!) nicht mit dem ebenfalls als DEBYE-Temperatur

bezeichneten Parameter Θ überein, der im Rahmen der Festkörper-theoretischen Berechnungen des Wärmewiderstandes durch Phononen-Streuprozesse in Erscheinung tritt. Dort wird die DEBYE-Temperatur Θ zusammen mit dem Parameter γ_{Θ} (er ergibt sich aus der Volumen-Abhängigkeit von Θ) eingeführt zur Charakterisierung von harmonischem und anharmonischem Anteil des Gitter-Potentials (analog zu Feder-Konstante und Anharmonitäts-Konstante). Zugleich charakterisiert Θ die Abbruch-Frequenz einer modellmäßigen Phononen-Zustands-Dichte in DEBYE-Form, die die realen Verhältnisse effektiver zu beschreiben vermag als eine DEBYE-Zustands-Dichte, die durch eine über v_p und v_s definierte DEBYE-Temperatur Θ_D charakterisiert wird. Zunehmende Dispersion und Anisotropie des allgemein zu erwartenden Phononen-Frequenz-Spektrums mit zunehmenden Wellen-Vektor-Beträgen legen nahe, daß diese effektive DEBYE-Temperatur $\Theta_{D\text{eff}}$ geringer ist als Θ_D .

Der über die Druck-Variation der Wärmeleitfähigkeit bestimmte GRÜNEISEN-Parameter γ_{Θ} gibt demnach Auskunft über die Druck-Abhängigkeit der Phasen-Geschwindigkeiten nicht nur langwelliger Phononen, sondern der Gesamtheit angeregter, also auch kurzwelliger akustischer Phononen.

Die Ergebnisse $\gamma_{\Theta} \approx 2.2$ und $\gamma_{Th} \approx 1.08$ stehen im Einklang mit Beobachtungen anderer Autoren an einfachen Halbleitern, nach denen $\gamma_{Th} \approx 0.6$ und der Wärmewiderstand aufgrund von 3-Phononen-Streuprozessen statt durch γ_{Th} besser durch $\gamma_{Th} + 1/2$, also etwa $2\gamma_{Th}$ beschrieben wird.

Bestimmungen der effektiven DEBYE-Temperatur dem Betrage nach aufgrund von Messungen allein des Wärmewiderstandes sind nicht möglich. Hierzu sind die Unsicherheiten, die mit den theoretischen Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit durch 3-Phononen-Streuprozesse verbunden sind, zu groß. Messungen der DEBYE-Temperatur relativ zur DEBYE-Temperatur etwa bei Raum-Temperatur zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur eine für hohe Temperaturen assymptotische gute Konstanz, in Abhängigkeit vom steigenden Druck eine geringe Zunahme.

Eine Bestimmung der DEBYE-Temperatur $\Theta_{D\text{eff}}$ dem Betrage nach in Abhängigkeit von der Temperatur gelingt mit Hilfe der Temperatur-Variation der spezifischen Wärme c_v bei konstantem

Volumen, die ihrerseits aus Messungen sowohl der Wärme- als auch der Temperatur-Leitfähigkeit abgeleitet werden kann. Danach wird bei Temperaturen $T > 600$ K für den vorliegenden Olivin eine Konstanz mit $\Theta_{D\text{eff}} \approx 670$ K verifiziert, ein Wert, der erheblich kleiner ist als die von anderen Autoren über die Geschwindigkeiten niederfrequenter Festkörperwellen v_D und v_S bestimmte Größe $\Theta_D = 760$ K. Dieser Befund unterstützt in deutlicher Weise die oben dargelegte Interpretation der Diskrepanz zwischen den verschieden definierten GRÜNEISEN-Parametern χ . Mit fallender Temperatur unterhalb 600 K nimmt $\Theta_{D\text{eff}}$ leicht zu.

Messungen zum Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren sind an synthetisiertem, polykristallinem Forsterit gemacht worden, das aus einem Gel hergestellt wurde. Die bei 6 kb bestimmte Wärmeleitfähigkeit zeigt qualitativ eine nahezu ähnliche Variation mit der Temperatur wie Olivin Fo_{92} . Unterschiede ergeben sich für Temperaturen in der Umgebung der Raum-Temperatur, für die der Wärmewiderstand von der linearen Beziehung mit der Temperatur abweicht - dies wird erklärt durch die gegenüber Olivin Fo_{92} höhere DEBYE-Temperatur - und für sehr hohe Temperaturen, bei denen unterhalb 1500 K noch kein Minimum der Wärmeleitfähigkeit erreicht wird. Die geringen Differenzen zu den Ergebnissen anderer Autoren können zufriedenstellend erklärt werden.

Das Druck-Übertragungsmittel Pyrophyllit erfährt während des Hochdruck-Hochtemperatur-Experiments irreversible Veränderungen von Zusammensetzung und Struktur. Jungfräuliche Variationen der thermischen Leitfähigkeiten von bei 870 K gebranntem, nahezu entwässertem Pyrophyllit bei steigender Temperatur und 5 kb zeigen ein komplexes Bild. Der Wärmewiderstand variiert nur von Raum-Temperatur bis etwa 600 K linear mit der Temperatur. Bei größeren Temperaturen nehmen die thermischen Leitfähigkeiten mehrere relative Extrema an. Auch Wendepunkte deuten auf komplizierte Vorgänge hin.

Die irreversiblen Meßwerte können qualitativ erklärt werden mit Hilfe röntgenographischer Bestimmungen der Gitterkonstanten der Probe, durchgeführt nach Erreichen verschieden hoher Temperaturen, und Berechnungen der Temperatur-Variation der Dichte aufgrund bekannter Daten über die spezifische Wärme bei konstantem Druck von Sillimanit, Mullit und Quarz-Glas. Danach kann das Proben-Material oberhalb 950 K mit steigender Temperatur der Reihe nach charakterisiert werden durch stark gestörten Sillimanit, bei dem die Al- und Si-Atome auf den Tetraeder-Plätzen ungeordnet verteilt sind, durch weniger gestörten Sillimanit, stark gestörten 3/2-Mullit plus Quarz-Glas und schließlich weniger gestörten 3/2-Mullit plus Quarz-Glas.

Die Meßergebnisse sprechen gegen die Annahme eines strukturellen Isomorphismus von Mullit und Sillimanit: Während mit zunehmender Ordnung sowohl in Sillimanit als auch in Mullit die thermischen Leitfähigkeiten und die Dichte anwachsen, ist die Umwandlung von Sillimanit nach Mullit plus Quarz von einer starken Abnahme der thermischen Leitfähigkeiten begleitet.

Die Meßergebnisse demonstrieren, daß strukturelle Veränderungen oben erwähnter Art durchaus mit Hilfe von Leitfähigkeits-Messungen verfolgt werden sollten. Es zeigt sich hier eine Möglichkeit, durch solche Messungen Ordnungs-Unordnungs-, oder Phasen-Übergangs-Problematiken mit zu untersuchen.

Gebrennter Pyrophyllit, 6 Stunden bei 1450 K und 5 kb Druck-gesintert, zeigt reversible Variationen der thermischen Leitfähigkeiten mit veränderlicher Temperatur, wenn die Experimentier-Zeiten im Bereich hoher Temperaturen weitaus geringer gehalten werden als 6 h. 3/2-Mullit plus Quarz-Glas bleibt unter diesen Bedingungen metastabil erhalten.

Die Einbettung der Mullit-Kristalle in die Volumen-mäßig weit überwiegende Quarz-Glas-Phase ist der Grund dafür, daß in keinem Teil des gesamten untersuchten Temperatur-Bereichs der Wärmewiderstand in systematischer Weise mit der Temperatur variiert.

Eine systematische, lineare Zunahme der thermischen Leitfähigkeiten zeigt sich hingegen bei wachsendem Druck.

LITERATUR-VERZEICHNIS

- ACTERBERG, F.: Statistical analysis of x-ray data for olivine. Mineral.Mag., 33, 742, 1964
- AGRELL, S. and J. SMITH: Cell dimensions, solid solution, polymorphism and identification of mullite and sillimanite. J. Am. Ceram. Soc., 43, 69, 1960
- AKIMOTO, S., H. FUJISAWA, T. KATSURA: The olivine-spinel transition in Fe_2SiO_4 and Ni_2SiO_4 , J. Geophys. Res. 70, 1969, 1965
- AIM, O. and E. BÄCKSTRÖM: Thermal conductivity of NaCl up to 40kb and 240-400K. High. Temp.-High Press., 7, 235, 1975
- ALTHAUS, E.: Experimental evidence that the reaction of kyanite to form sillimanite is at least bivarient. Am. J. Sci., 267, 273, 1969
- ALTHAUS, E.: Die Phasengrenze Andalusit/Silimanit. Naturwiss., 53, 129, 1966a
- ALTHAUS, E.: Experimentelle Bestimmung des Stabilitätsbereichs von Disthen (Kyanit). Naturwiss., 54, 42, 1966b
- ANDERSON, D. L.: A seismic equation of state. Geophys. J. R. astr. Soc., 13, 9, 1967
- ANDERSON, O., E. SCHREIBER, R. LIEBERMANN and N. SOGA: Some elastic constant data on minerals relevant to Geophysics. Rev. Geophys., 6, 491, 1968
- ANDERSON, P. and D. KLEPPA: The thermochemistry of the kyanite-sillimanite equilibrium. Am. J. Sci., 267, 285, 1969
- ANDERSON, D. and C. SAMMIS: Partial melting in the upper mantle. Phys. Earth Planet. Inter., 3, 41, 1970
- ANDERSSON, P. und G. BÄCKSTRÖM: Specific heat of solids at high pressures from simultaneous measurement of thermal conductivity and diffusivity. High Temp.-High Press., 4, 101, 1972
- ANGENHEISTER, G.: persönliche Mitteilung über die dynamischen Verhältnisse, die für die Bewegung der Kruste als verantwortlich betrachtet werden dürfen. Inst. Angew. Geoph., München, 1977
- ÄNGSTRÖM, A.: Neue Methode, das Wärmeleitungsvermögen der Körper zu bestimmen. Annalen d. Phys., 114, 513, 1861.
----- Annalen d. Phys., 123, 628, 1864.
- ARAMAKI, S. und R. ROY: Revised phase diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 . J. Am. Ceram. Soc., 45, 229, 1962
- ARAMAKI, S. und R. ROY: A new polymorph of Al_2SiO_5 , and further studies on the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . Am. Mineral., 48, 1322, 1963
- ARONSON, J., L. BELLOTTI, S. ECKROAD, A. EMSLIE, R. McCONNELL, P. VonTHUNA: Infrared spectra and radiative thermal conductivity of minerals at high temperatures. J. Geophys. Res., 75, 3443, 1970

- AUSTIN, L. zitiert von B. SKINNER: 'Thermal Expansion' in: Handbook of physical constants. Ed. S. Clark jr., Geol. Soc. Am., Memoir 97, 1966
- BAINFORD, D.: Refraction data in Western Germany - a time-term interpretation. Z. Geophys., 39, 907, 1973
- BARKER, R. jr. and R. CHEN: Grüneisenparameter from thermal conductivity measurements under pressure. J. Chem. Phys., 53, 2616, 1970
- BARRON, T.: Grüneisen-Parameters for the equation of states of solids. Ann. Phys., N.Y., 1, 77, 1957
- BELL, P.: Aluminium silicate system: experimental determination of the tripple point. Science, 139, 1055, 1963
- BENIOFF, H.: Orogenesis and deep crustal structure; additional evidence from seismology. Bull. Geol. Soc. Am. 65, 385, 1954
- BILLARD, D. et F. CABANNES: La conductivité thermique de réseau aux hautes températures. H. Temp.-H. Press., 3, 201, 1971
- BIRCH, F.: Elasticity and constitution of the Earth's interior. J. Geophys. Res., 57, 227, 1952
- BIRCH, F.: 'Compressibility; elastic Constants' in: Handbook of physical Constant. Ed. S. Clark jr., Geol. Soc. Am., Mem. 97, 1966
- BIRCH, F. und CLARK, H.: The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition. Am. J. Sci., 238, 529, 1940a
 ----- " -----, 613, 1940b
- BIRLE, J. G. GIBBS, P. MOORE und J. SMITH: Crystal structures of natural olivines. Am. Mineral., 53, 807, 1968
- BORN, M. und K. HUANG: Dynamical theory of crystal lattices. Oxford, At the Clarendon Press., 1968
- BOTTINGA, Y.: Thermal aspects of sea floor spreading and the nature of the suboceanic lithosphere. Tectonophysics, 21, 15, 1974
- BOTTINGA, Y. and C. ALLEGRE: Thermal aspects of the sea floor spreading and the nature of the oceanic crust. Tectonophysics, 18, 1, 1973
- BOYD, F.: A pyroxene geotherme. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 2533, 1973
- BRADLEY, R., A. JAMIL and D. MUNRO: Electrical conductivity of fayalite and spinel. Nature, 193, 965, 1962
- BRADLEY, R., A. JAMIL and D. MUNRO: The electrical conductivity of olivine at high temperatures and pressures. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1669, 1964
- Bragg, W. and G. BROWN: Die Struktur des Olivins. Z. Kristallogr., 63, 538, 1926
- BRIDGEMAN, P.: Thermal conductivity and compressibility of several rocks under high pressures. Am. J. Sci., VII, 38, 81, 1924
- BRIDGEMAN, P.: The compression of 46 substances to 50kb. Proc. Am. Ac. Arts Sci., 74, 21, 1940

- BRINDLEY, G. and R. OUGLAND: Quantitative studies of high-temperature reactions of quartz-kaolinite-felspar mixtures. Trans. Brit. Ceram. Soc., 61, 599, 1962
- BROWN, R.: Resonance scattering and the electric and thermal resistivities associated with extended defects in crystals. Phys. Rev., 156, 692, 1967
- BUNDY, F.: Effects of pressure on EMF of thermocouples. in: Progress in very high pressure research. Ed. F. Bundy, John Wiley, N.Y., 1961
- BUNDY, F.: General principles of high pressure apparatus design. in: Modern very high pressure techniques. Ed. Wentorf jr., London, Butterworths, 1962
- BURNHAM, C.: Refinement of the crystal structure of sillimanit. Z. Krist., 118, 127, 1963
- BURNS, R.: Crystal field spectra and evidence of cation ordering in olivine minerals. Am. Miner., 55, 1608, 1970
- CABANNES, F.: La conductivité thermique des réfractaires aux hautes températures. High Temp.-High Press., 3, 137, 1971
- CALLAWAY, J.: Model for thermal lattice conductivity at low temperatures. Phys. Rev., 113, 1046, 1959
- CANN, J.: A new model for the structure of the ocean crust. Nature, 226, 928, 1970
- CARRUTHERS, P.: Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures. Rev. Mod. Phys., 33, 92, 1961
- CARSLAW, H., J. JAEGER: 'Conduction of heat in solids'. Oxford Univ. Press, Oxford, 1959
- CARTE, A.: Thermal constants of pyrophyllit and their change on heating. Brit. J. Appl. Phys., 6, 326, 1955
- CHRISTENSEN, N.: Seismic anisotropy in the lower oceanic crust. Nature, 237, 450, 1972
- CLARK, S. JR.: Effect of radiative transfer on temperature in the Earth. Geol. Soc. Am. Bull., 67, 1123, 1956
- CLARK, S. JR.: Absorption Spectra of some silicates in the visible and near infrared. Am. Min., 42, 732, 1957a
- CLARK, S. JR.: Radiative transfer in the Earth's mantle. Trans. Am. Geophys. Un., 38, 931, 1957b
- CLARK, S. JR.: Heat conductivity in the mantle: in 'The Earth's crust and upper mantle'. Ed. P. Heart, Am. Geoph. Un., Washgt, 1969
- CLARK, S. and A. RINGWOOD: Density distribution and constitution of the mantle. Rev. Geophys., 2, 35, 1964
- CLARK, S., E. ROBERTSON and F. BIRCH: Experimental determination of kyanite-sillimanite equilibrium relations at high temperatures and pressures. Am. J. Sci., 255, 628, 1957
- CROSSON, R. and N. CHRISTENSEN: Transverse anisotropy of the upper mantle in the vicinity of Pacific fracture zones. Bull. Seism. Soc. Am. 59, 59, 1969
- DEBYE, P.: Zur Theorie der spezifischen Wärmen. Ann. Phys. [4], 39, 789, 1912

- DEER, W., R. HOWIE and J. ZUSSMAN: Rockforming minerals.
Longmans, London, 1964
- DINOVI, R.: Application of the pulse method to a specific heat
and density-independent measurement of thermal conductivity.
J. Phys. E2, 1, 379, 1968
- DRABBLE, J. and H. GOLDSMID: Thermal conduction in semiconductors.
Pergamon Press, Oxford, 1962
- DRICKAMER, H. and C. FRANK: Electronic transitions and the high
pressure chemistry and physics of solids.
Chopman and Hall, London, 1973
- DUBA, A.: Electrical conductivity of olivine.
J. Geophys. Res., 77, 2483, 1972
- DUBA, A. and I. NICHOLLS: The influence of oxidation state on
the electrical conductivity of olivine.
Earth. Planet. Sci. Lett., 18, 59, 1973
- DUBA, A.: Electrical conductivity of hot-pressed olivine
aggregates. Lawrence Livermore Lab. Rept. UCRL-74454-Abstract,
EOS 54, 505, 1973
- DUBA, A., J. ITO and J. JAMIESON: The effect of ferric iron on
the electrical conductivity of olivine.
Earth. Planet. Sci. Lett., 18, 279, 1973
- DUBA, A., H. HEARD and R. SCHOCK: Electrical conductivity of
olivine at high pressure and under controlled oxygen fugacity.
J. Geophys. Res., 79, 1667, 1974
- DUBA, A., H. HEARD and R. SCHOCK: Electrical conductivity and
the geotherm. Proc. Int. Conf. Geothermometric and Geobarometric,
Penn. State Univ., Oct. 1975
- DUBA, A.: A review of the relevance of laboratory electrical
conductivity data to the Earth.
Lawrence Livermore Laboratory Rept. UCRL-78275, 1976
- DUBEY, K. and C. VERMA: Role of three-phonon-processes in the
phonon conductivity of an insulator.
J. Phys. Soc. Jap., 32, 1202, 1972
- EUGDALE, J. and D. MacDONALD: Lattice thermal conductivity.
Phys. Rev., 98, 1751, 1955
- ĐUROVIĆ, S.: Isomorphism between sillimanite and mullite.
J. Am. Ceram. Soc., 45, 157, 1962
- ĐUROVIĆ, S.: Die Kristallstruktur der Mullitnischkristallreihe
und ihre Beziehung zur Struktur des Sillimanits.
Ber. Dtsch. Keram. Ges., 40, 287, 1963
- ELSTON, J., A. DeGOER and Z. MIHAILOVIC: Conductibilité thermique
de l'oxyde de beryllium de 15 à 1800K.
J. Nucl. Mat., 11, 333, 1964
- LUCKEN, A.: Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe.
Ihre Berechnung aus der Wärmeleitfähigkeit ihrer Bestandteile.
Forschungsheft 353, Ausg. B, Berlin: VDI-Verlag, 1932
- FUGSTER, H. and D. WONES: Stability relations of the ferruginous
biotite, annite. J. Petr., 3, 82, 1962

- FILLIPOV, L.: Use of regular conditions of the third kind for measuring the thermal properties of solid and liquid metals at high temperatures. *High. Temp.*, 2, 733, 1964
- FORSYTH, D. and F. PRESS: Geophysical test of petrological models of the spreading lithosphere. *J. Geophys. Res.*, 76, 7963, 1971
- FRANCIS, T.: Generation of seismic anisotropy in the upper mantle along the mid-ocean ridges. *Nature*, 221, 162, 1969
- FRANCL, J. and W. KINGERY: Thermal conductivity: IX, Experimental investigation of effect of porosity on thermal conductivity. *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 99, 1954
- FRECHEN, J.: Kristallisation, Mineralbestand, Mineralchemismus und Förderfolge der Mafatite vom Dreiser Weiher in der Eifel. *N. Jb. Miner., Monatshefte*, 205, 1963
- FUJII, N., M. OSAKA: Thermal diffusivity of lunar rocks under atmospheric and vacuum conditions. *Earth Planet. Sci. Letters*, 18, 65, 1973
- FUJISAWA, H., N. FUJII, H. MIZUTANI, H. KANAMORI, S. AKIMOTO: Thermal diffusivity of Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 and NaCl at high pressures and temperatures. *J. Geophys. Res.*, 73, 4727, 1968
- FUKAO, Y., H. MIZUTANI, S. UYEDA: Optical absorption spectra at high temperatures and radiative thermal conductivity of olivines. *Phys. Earth Planet. Int.*, 1, 57, 1968
- FULKERSON, W. and R. WILLIAMS: in *Proc. 6th Conf. on Thermal conductivity*, Dayton, Ohio, 807, 1966
- FULKERSON, W., J. MOORE, R. WILLIAMS, R. GRAVES and D. McELROY: Thermal conductivity, electrical resistivity, and SEEBECK-coefficient of silicon from 100 to 1300K. *Phys. Rev.*, 167, 765, 1968
- GEBRANDE, H.: Ein Beitrag zur Theorie thermischer Konvektion im Erdmantel mit besonderer Berücksichtigung der Möglichkeit eines Nachweises mit Methoden der Seismologie. *Diss.: Inst. Angew. Geophys., Univ. München*, 1975
- GETTING, J. and G. KENNEDY: Effect of pressure on the EMF of Chromel-Alumel and Platinum-Platinum 10% Rhodium thermocouples. *J. Appl. Phys.*, 41, 4552, 1970
- GLASBRENNER, C. and G. SLACK: Thermal conductivity of silicon and germanium from 3K to the melting point. *Phys. Rev.*, 134, A 1058, 1964
- CODFREY, T., W. FULKERSON, T. KOLLIE, J. MOORE and D. McELROY: Thermal conductivity of uranium dioxide from -57°C to 1100°C by radial heat flow technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 297, 1965
- GUYER, R. and J. KRUMHANSEL: *Phys. Rev.*, Bd. 148, 766 ff, 778 ff, 1966
- GRAHAM, E.: Elasticity and composition of the upper mantle. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 20, 285, 1970
- GREEN, H. and Y. GUEGUEN: Origin of kimberlite pipes by diapiric upwelling in the upper mantle. *Nature*, 249, 617, 1974
- GREEN, D.: The origin of basaltic and nephelinitic magmas in the Earth's mantle. *Tectonophysics*, 7, 409, 1969

- GREEN, D.: Contrasted melting relations in a pyrolite upper mantle under mid-ocean ridge, stable crust and island arc environments. *Tectonophysics*, 17, 285, 1973
- GREEN, D. and A. RINGWOOD: Mineralogy of perioditic compositions under upper mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 3, 359, 1970
- GREEN, D. and A. RINGWOOD: Mineral assemblages in a model mantle composition. *J. Geophys. Res.*, 68, 937, 1963
- GRIGGS, D. and G. KENNEDY: A simple apparatus for high pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, 254, 722, 1956
- GRÜNEISEN, E.: Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente. *Ann. Phys. Berlin*, 39, 257, 1912
- GRUNER, J. in W. BITTEL: The Physical Chemistry of the Silicates. The University of Chicago Press, 1954
- HALES, A., C. HELSLEY and J. NATION: P-travel times for an oceanic path. *J. Geophys. Res.*, 75, 7362, 1970
- HAMILTON, R.: Temperature variation of constant pressures of the electrical conductivity of periclas and olivine. *J. Geophys. Res.*, 70, 5679, 1965
- HAMILTON, D. and W. MACKENZIE: Nephelitic Solid solution in the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 . *J. Petrology*, 1, 56, 1960
- HAMILTON, R. and J. PARROT: Variational calculation of the thermal conductivity of germanium. *Phys. Rev.*, 178, 1284, 1969
- HANNEMANN, R. and H. STRONG: Pressure dependence of the ϵ_m of thermocouples to 1300 C and 50kb. *J. Appl. Phys.*, 36, 523, 1965
- HARIYA, Y., W. DOLLASE and G. KENNEDY: An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite. *Am. Mineral.*, 54, 1419, 1969
- HEDGE, I. C.: ASD TDR-63-597, N-64-11471 (AD 424 375), 1963
- HEITLER, W.: The quantum theory of radiation. Ed. Mott, Bullard, Oxford, Clarendon Press, 1957
- HERRING, C.: Role of low-energy phonons in thermal conduction. *Phys. Rev.*, 95, 954, 1954
- HEY, J. and W. TAYLOR: The co-ordination number of aluminium in the aluminosilicates. *Z. Krist.*, 80, 428, 1931
- HILL, R. and A. BOETTCHER: Water in the Earth's mantle: melting curves of basalt-water and basalt-water carbon-dioxide. *Science*, 167, 980, 1970
- HOLDAWAY, M.: Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. *Am. J. Sci.*, 271, 97, 1971
- HOLM, J. and O. KLEPPA: The thermodynamic properties of the aluminium-silicates. *Am. Min.*, 51, 1608, 1966
- HORAI, K.: Thermal conductivity of rock-forming minerals. *J. Geophys. Res.*, 76, 1278, 1971
- HORAI, K. and G. SIMMONS: Thermal conductivity of rock-forming minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 6, 359, 1969

- HORAI, K. and G. STIMONS: An empirical relationship between thermal conductivity and Debye-temperature for silicates.
J. Geophys. Res., 75, 978, 1970
- HOYE, G. and W. O'REILLY: A magnetic study of the ferro-magnesian olivines ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) $_2\cdot\text{SiO}_4$, $0 \leq x \leq 1$.
J. Phys. Chem. Solids, 33, 1827, 1972
- HUGHES, D. and F. SAWIN: Thermal conductivity of dielectric solids at high pressure. Phys. Rev., 161, 861, 1967
- HUGHES, H.: The electrical conductivity of the Earth's interior.
Ph. D. thesis, Univ. of Cambridge, Cambridge, 1953
- IDE, R. zitiert von F. BIRCH: 'Compressibility; Elastic Constants' in: Handbook of physical constants.
Ed. S. Clark jr., Geol. Soc. Am., Mem. 97, 1966
- JAHNKE - EMDE - LÖSCH: Tafeln höherer Funktionen.
Teubner, Stuttgart, 1960
- JANDER, W. and W. STAMM: Der innere Aufbau fester anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen.
Z. Anorg. Allg. Chemie, 207, 289, 1932
- JOFFÉ, A.: Heat transfer in semiconductors.
Can. J. Phys., 34, 1342, 1956
- JORDAN, T.: The continental tectosphere.
Rev. Geophys. Space Phys., 13, 1, 1975
- JOSHI, Y., M. TIWARI and G. VERMA: Role of four-phonon processes in the thermal conductivity of silicon from 300 to 1300K.
Phys. Rev. (B), 1, 642, 1970
- JOSHI, Y. and G. VERMA: Analysis of phonon conductivity: Application to Si. Phys. Rev.(B), 1, 750, 1970
- JULIAN, C.: Theory of heat conduction in rare-gas crystals.
Phys. Rev., 137, A 128, 1965
- KANAMORI, H., N. FUJII, H. MIZUTANI: Thermal diffusivity measurement of rock-forming minerals from 400 to 1100 K.
J. Geophys. Res., 73, 595, 1968
- KANAMORI, H., H. MIZUTANI, N. FUJII: Method of thermal diffusivity measurement. J. Phys. Earth, 17, 43, 1969
- KAWADA, K.: Studies of the thermal state of the Earth, The 15th paper: Variation of thermal conductivity of rocks, 1.
Bull. Earthquake Res. Inst. Tokyo Univ. 42, 631, 1964
- KAWADA, K.: Studies of the thermal state of the Earth, The 17th paper: Variation of thermal conductivity of rocks, 2.
Bull. Earthquake Res. Inst. Tokyo Univ. 44, 1071, 1966
- KENNEDY, G.: Phase relations of some rocks and minerals at high temperatures and high pressures.
in: 'Advances in Geophysics', Ed. Landsberg, N.Y., 1961
- KHITAROV, V., V. PUGIN, P. CHAO und A. SLUTSKII: Relations between andalusite, kyanite and sillimanite at moderate temperatures and pressures. Geochemistry, 3, 235, 1963
- KING, E., S. TODD and K. KELLEY: (1948) in 'Specific Heat'
Eds.: Y. Toloukian, E. Buyco, IPI-Plenum, N.Y., 1970
- KINGERY, W., J. FRANKL, R. COBLE, T. VASILEOS: Thermal conductivity: X., Data for several pure oxide Materials corrected to zero porosity. J. Am. Ceram. Soc., 37, 107, 1954

- KITTEL, CH.: Introduction to solid state physics.
John Wiley & Sons, London, 1965
- KITTEL, CH.: Quantentheorie der Festkörper.
Oldenburg, München, 1970
- KLEMENS, P.: The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections. Proc. Phys. Soc., A68, 1113, 1955
- KLEMENS, P.: Thermal conductivity and lattice vibrational modes. Sel. State Phys., 7, 1, 1958
- KLEMENS, P.: Theory of the thermal conductivity of solids. in: 'Thermal conductivity'. Ed. R. TYE, Acad. Press, N.Y., 1969
- KNOPPOFF, L.: The convection current hypothesis. Rev. Geophys., 2, 89, 1964
- KUSHIRO, I.: Origin of some magmas in oceanic and circum-oceanic regions. Tectonophysics, 17, 211, 1973
- KUMAZAWA, M. and O. ANDERSON: Elastic moduli, pressure derivatives, and temperature derivatives of single-crystal olivine and single-crystal forsterite. J. Geophys. Res., 74, 5961, 1969
- LAMBERT, I. and P. WYLLIE: Low-velocity zone of the Earth's mantle: incipient melting caused by water. Science, 169, 764, 1970
- LAMORI, P.: Calibration experiments in a piston-cylinder-apparatus. in: High pressure measurement. Ed. Giardini, Lloyd, Washington, Butterworths, 1963
- LANGSETH, M., LePICHON and M. EWING: Crustal structure of the mid-ocean ridges. J. Geophys. Res., 71, 5321, 1966
- LAWSON, A.: On the high temperature heat conductivity of insulators. J. Phys. Chem. Solids, 3, 155, 1957
- LAWSON, A. and J. JAMIESON: Energy transfer in the Earth's mantle. J. Geol., 66, 540, 1958
- LEE, W.: On the global variations of terrestrial heat flow. Phys. Earth Planet. Inter., 2, 332, 1970
- LEE, D. and W. KINGERY: Radiation Energy transfer and thermal conductivity of ceramic oxides. J. Am. Ceram. Soc., 43, 594, 1960
- LEES, J.: Manganin gauges in solid pressure media. High Temp.-High Press., 1, 477, 1969
- LEIBFRIED, G. und W. BRENNIG: Zur spezifischen Wärme fester Körper. Z. Phys., 134, 451, 1953
- LEIBFRIED, G. und E. SCHÜRMANN: Wärmeleitung in elektrisch isolierenden Kristallen. Nachr. Akad. Wiss., Göttingen, Kl 1, 4, 71, 1954
- LePICHON, X. and M. LANGSETH jr.: Heat flow from the mid-ocean ridges and sea-floor spreading. Tectonophysics, 8, 319, 1970
- LINDSLEY, D. et al.: Magnetic properties of rocks and minerals : in Handbook of Physical Constants. Memoir 97, Geol. Soc. Am. 543, 1966
- LOBB, A.: A theory of thermal conductivity of porous materials. J. Am. Ceram. Soc., 37, 96, 1954

- LUBIMOVA, E.: Theory of thermal state of the Earth's mantle.
in: The Earth's Mantle.
Ed. T. Gaskell, Ac. Press, N.Y. 1967
- McCLELLAND, J. and E. ZEIMS: Thermal conductivity of magnesia
from 1030° to 1880°C. J. Am. Ceram. Soc., 43, 54, 1960
- MacDONALD: Calculations on the thermal history of the Earth.
J. Geophys. Res., 64, 1967, 1959
- McGEE, TH.: Constitution of fireclays at high temperatures.
J. Am. Ceram. Soc., 49, 83, 1966
- MacGREGOR, I.: The system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$: solubility of enstatite
for spinel and garnet peridotite compositions.
Am. Mineral., 59, 110, 1974
- MacGREGOR, I. and A. BASU: Thermal structure of the lithosphere:
a petrologic model, Science, 185, 1007, 1974
- MACKENZIE, K.: An infrared frequency shift method for the deter-
mination of the high-temperature phases of aluminosilicate
minerals. J. Appl. Chem., 19, 65, 1969
- MACKENZIE, D. and J. SCLATER: Heat flow in the eastern Pacific and
sea-floor spreading. Bull. Volcanol., 33, 101, 1969
- MACKE, W.: Thermodynamik und Statistik.
Akad. VerlagsGes., Leipzig, 1963
- McQUARRIE, M.: Thermal conduction VII. Analasis of variation of
conductivity with temperature for Al_2O_3 , BeO and MgO.
J. Am. Ceram. Soc., 37, 91, 1954
- MADELUNG, O.: Halbleiter: in Handb. Phys., Ed. S. Flügge,
20, 1, 1957
- MARADUDIN, A., I. IPATOVA, E. MONTEROLL and G. WEISS: Theory of
lattice dynamics in the harmonic approximation.
Acad. Press, N.Y., 1971
- MAIARÉ, H.: Zum elektrischen Verhalten von Einkristall-Zwischen-
schichten. Z. Phys., 145, 206, 1956
- MAXWELL, J.: A treatise on electricity and magnetism.
Clarendon Press, Oxford, 1904
- MERCIER, J. and N. CARTER: Pyroxene geotherms.
J. Geophys. Res., 80, 3349, 1975
- MESCHKOWSKI, H.: Unendliche Reihen.
BI-Hochschultaschenbuch 35
- MINSTER, J. and C. ARCHAMBEAU: Systematic inversion of continen-
tal heat flow and temperature data.
EOS Trans. AGU, 51, 824, 1970
- MIRKOVICH, V.: Comparative method and choice of standards for
thermal conductivity determinations.
J. Am. Ceram. Soc., 48, 387, 1965
- MOELLER, E.: Guarded double - cylinder apparatus for determining
thermal conductivities from 80 to 850K.
in 'Thermal Conductivity', Proc. 8th Conf. 1968, Plenum Press,
N.Y., 1969
- MOONEY, D. and R. STEG: Pressure dependence of the thermal con-
ductivity and ultrasonic attenuation of non-metallic solids.
High Temp.-High Press., 1, 237, 1969

- MORRIS, G., R. RAITT and G. SHOR: Velocity anisotropy and delay-time maps of the mantle near Hawaii.
J. Geophys. Res., 74, 4300, 1969
- NAVROTSKY, A. and O. KLEPPA: The thermodynamics of cation distributions in simple spinels.
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2701, 1967
- NAVROTSKY, A., R. NEWTON and O. KLEPPA: Sillimanite-disordering enthalpy by calorimetry.
Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 2497, 1973
- NEL, L., H. JACOBS, J. ALLAN und G. BOZZOLI: Wonderstone.
Un. S. Africa, Dept. Mines Bull., 8, 1937
- NITSAN, U. and T. SHANKLAND: Photoconductivity in olivines.
Trans. Am. Geophys. Union, 52, 926, 1971
- NITSAN, U. and T. SHANKLAND: Optical properties and electronic structure of mantle silicates. Geophys. J. R. astr. Soc., 45, 59, 1976
- ORR, R.: High-temperature heat contents of magnesium orthosilicate and ferrous orthosilicate. J. Amer. Chem. Soc., 75, 528, 1953
- PANKRATZ, L., W. WELLER and K. KELLEY (1963): in: 'Specific Heat'.
Eds: Y. Touloukian, E. Buyco, IFI-Plenum, N.Y., 1970
- PANKRATZ, L. and K. KELLEY (1964): in: 'Specific Heat'.
Eds: Y. Touloukian, E. Buyco, IFI-Plenum, N.Y., 1970
- PARKER, R. and D. OLDENBURG: Thermal model of ocean ridges.
Nature Phys. Sci., 242, 137, 1973
- PARKIN, T.: The electrical conductivity of synthetic forsterite and periclase. Thesis, School of Physics, Univers. Newcastle upon Tyne, 1972
- PARROTT, J.: Generalization of the CALLAWAY thermal conductivity equation. Phys. stat. sol., (B) 48, K 159, 1971
- PARROT, J. (1972): Intern. Conference on phonon scattering in solids, Paris (Document. Service of CEN Saclay, France)
- PARROTT, J. and A. STUCKES: Thermal conductivity of solids.
Pion Ltd., London, 1975
- PEKERIS, C.: Thermal convection in the interior of the Earth.
Month. Not. R. astr. Soc., Geophys. Suppl., 3, 343, 1935
- PIKUS, G: Thermo- and galvano magnetic effects in semiconductors taking account of variation in carrier concentration. II. Galvanomagnetic effects in strong fields. Thermal conductivity of electrons and excitons. Zk. tekh. Fiz, 26, 36, 1956
- PITT, G. and D. TOZER: Optical absorption measurements on natural and synthetic ferromagnesian minerals subjected to high pressures.
Phys. Earth Planet. Int., 2, 179, 1970
- PITT, G. and D. TOZER: Radiative heat transfer in dense media and its magnitude in olivines and some other ferromagnesian minerals under typical upper mantle conditions.
Phys. Earth. Planet. Int., 2, 189, 1970
- PLANCK, M.: The theory of heat radiation.
P. Blakiston's, Philadelphia, 1914
- PLUSCHKELL, W. and H. ENGELL: Ionen- und Elektronen-Leitung in Magnesiumorthosilikat. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 45, 388, 1968

- POMERANCHUK, I.: On the thermal conductivity of dielectrics. Phys. Rev., 60, 820, 1941
- RAITT, R., G. SHOR, T. FRANCIS and G. MORRIS: Anisotropy of the Pacific upper mantle. J. Geophys. Res., 74, 3095, 1969
- RALEIGH, C.: Mechanism of plastic deformation of olivine. J. Geophys. Res., 73, 5391, 1968
- RASOR, N. and J. McCLELLAND: Thermal properties of graphite, molybdenum and tantalum to their destruction temperatures. J. Phys. Chem. Solids, 15, 17, 1960
- REYNOLDS, R., P. FRICKER and A. SUMMERS: Effects of melting upon thermal models of the Earth. J. Geophys. Res., 71, 573, 1966
- RICHARDSON, S., P. BELL and M. GILBERT: Kyanite-sillimanite relations. Carnegie Inst. Washington Year Book 65, 247, 1967
- RICHARDSON, S., P. BELL and M. GILBERT: Kyanite-sillimanite equilibrium between 700° and 1500°C. Am. J. Sci., 266, 513, 1968
- RICHARDSON, S., M. GILBERT and P. BELL: Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point. Am. J. Sci., 267, 259, 1969
- RICHTER, F. M.: Finite amplitude convection through a phase boundary. Geophys. J. R. astr. Soc., 35, 265, 1973
- RICE, A.: Some Bénard convection experiments: their relationship to viscous dissipation and possible periodicity in sea-floor spreading. J. Geophys. Res., 77, 2514, 1972
- RIKITAKE, T.: Electrical conductivity and temperature in the Earth. Bull. Earthquake Res. Inst. Tokyo, 30, 13, 1952
- RINGWOOD, A.: The chemical composition and the origin of the Earth. in: P. Hurley, ed. 'Advances in Earth science' M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1966
- RINGWOOD, A.: Phase transitions and the constitution of the mantle. Phys. Earth Planet. Interiors, 3, 109, 1970
- RINGWOOD, A. and A. MAJOR: The system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures. Phys. Earth Planet. Inter., 3, 89, 1970
- ROUFOSSE, M. and P. KLEMENS: Thermal conductivity of complex dielectric crystals. Phys. Rev. B7, 5379, 1973
- ROY, R. and E. OSBORN: The system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . Am. Min., 39, 853, 1954
- SADANAGA, R., M. TOKONAMI and Y. TAKEUCHI: The structure of mullite $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, and relationship with the structures of sillimanite and andalusite. Acta. Cryst., 15, 65, 1962
- SAMARA, G. and A. GIARDINI: High pressure manganese garnet with multiple integral calibrants. Rev. Sci. Instr., 35, 989, 1964
- SANTORO, R., R. NEWNHAM and S. NOMURA: Magnetic properties of Mn_2SiO_4 and Fe_2SiO_4 . J. Phys. Chem. Solids, 27, 655, 1966
- SAXENA, S.: Order disorder in sillimanite. Contr. Mineral. Petr., 45, 161, 1974
- SCHATZ, J. and G. SIMMONS: Thermal conductivity of Earth materials at high temperatures. J. Geophys. Res., 77, 6966, 1972

- SCHATZ, J. and G. SIMMONS: Method of simultaneous measurement of radiative and lattice thermal conductivity. J. Appl. Phys., 43, 2586, 1972a
- SCHLOESSIN, H. and Z. DVOŘÁK: Anisotropic lattice thermal conductivity in enstatite as a function of pressure and temperature. Geophys. J. R. A. Soc., 27, 499, 1972
- SCHOCK, R., A. DUBA, H. HEARD and H. STROMBERG: The electrical conductivity of polycrystalline olivine and pyroxene under pressure. Laurence Livermore Lab. Rept. UCRL-78048, 1976
- SCHOBER, M.: Messung der elektrischen Leitfähigkeit an einigen Proben natürlichen Olivinen bei hohen Drucken und Temperaturen. Dissertation, München 1970
- SCHOBER, M.: The electrical conductivity of some samples of natural olivine at high temperatures and pressures. Z. Geophys., 37, 283, 1971
- SCHULT, A.: Methoden zur Messung von physikalischen Eigenschaften an Gesteinen und Mineralen bei hohem statischen Druck. Z. Geophys., 34, 227, 1968
- SCHULT, A. and M. SCHOBER: Measurement of electrical conductivity of natural olivine at temperatures up to 950 C and pressures up to 42 kbar. Z. Geophys., 35, 105, 1969
- SCHULT, A.: The electrical conductivity of minerals and the temperature distribution in the upper mantle. Inter-Union Com. Geodyn., Sci.Rep. 8, 1974
- SCLATER, J. and J. FRANCHETEau: The implication of terrestrial heat flow observations on current tectonic and geochemical models of the crust and the upper mantle of the Earth. Geophys. J. R. astr. Soc., 20, 509, 1970
- SEITZ, F.: The modern theory of solids. McGraw-Hill, N.Y. 1940
- SHANKLAND, T.: Bandgap of forsterite. Science, 161, 51, 1968
- SHANKLAND, T.: Transport properties of olivines. in: 'The application of modern physics to the Earth and planetary interiors'. Ed. S. Runcorn, Wiley-Interscience, London, 1969
- SHANKLAND, T.: Pressure shift of infrared absorption bands in minerals and the effect on radiative heat transport. J. Geoph. Res., 75, 409, 1970
- SHANKLAND, T.: Electrical conduction in rocks and minerals: Parameters for interpretation. Phys. Earth Planet. Int., 10, 209, 1975
- SHANKS, H., P. MAYCOCK, P. SIDLES and G. DANIELSON: Thermal conductivity of silicon from 300 to 1400K. Phys. Rev., 130, 1743, 1963
- SIEEP, N.: Sensitivity of heat flow and gravity to the mechanism of sea-floor spreading. J. Geophys. Rs., 74, 542, 1969
- SMITH, D. and J. McCONNELL: A comparative electron-diffraction study of sillimanite and natural and artificial mullites. Mineralog. Mag., 35, 810, 1966
- SMITH, D. and R. STOCKER: Point defects and non-stoichiometry in forsterite. Phys. Earth Planet. Inter., 10, 183, 1975
- SPITZER, D.: Lattice thermal conductivity of semiconductors: A chemical bond approach. Phys. Chem. Solids, 31, 19, 1970

- STAUDACHER, W.: Die Temperatur-Leitfähigkeit von natürlichem Olivin bei hohen Drucken und Temperaturen, bestimmt nach zwei Methoden mit instationärer Wärmeleitung.
Diss., Inst. Angew. Geophys., München, 1972
- STEGMEIER, E. and I. KUDMAN: Acoustical-optical phonon scattering in Ge, Si and III-V compounds. *Phys. Rev.*, 141, 767, 1966
- STRONG, H.: High temperature methodes at high pressure. in: Modern very high pressure techniques.
Ed. Wentorf, London Butterworth's, 1962
- Tb Ch Ph: Taschenbuch für Chemiker und Physiker.
Ed. E. Lex, Springer-Verl. Berlin, 1967
- THOMAS, D. and J. HOPFIELD: A magneto-stark-effect and exziton motion in CdS. *Phys. Rev.*, 124, 657, 1961
- TOZER, D.C.: The electrical Properties of the Earth's interior. 'Physics and chemistry of the Earth'. 3, 1959
- TRUESDALE, R., J. SWICA and J. TINKLE PAUGH: Grain size effects on the thermal conductivity of ceramic oxides.
Progr. Rep. Nr. 11 (AD 240 278) Univ. N.Y., 1960
- TURCOTTE, D.L., A.T. HSUI, K.E. TORRANCE und G. SCHUBERT: Influence of viscous dissipation on Bénard convection.
J. Fluid Mech., 64, 369, 1974
- VAN DER HELD, E.: The contribution of radiation to the conduction of heat. *Appl. Sci. Res.*, A3, 237, 1952
- VINE, F.: Spreading of the sea floor, new evidence.
Science, 154, 1405, 1966
- VON HERZEN, R. and A. MAXWELL: The measurement of thermal conductivity of deep-sea sediments by a needle-probe method.
J. Geophys. Res., 64, 1557, 1959
- WALSH, J. and E. DECKER: Effect of pressure and saturating fluid an the thermal conductivity of rocks.
J. Geophys. Res., 71, 3053, 1966
- WANG, C.: Density and constitution of the mantle.
J. Geophys. Res., 75, 3264, 1970
- WARE, R. and R. RUSSELL jr.: Porcelaine having low firing shrinkage
Am. Ceram. Soc. Bull., 43, 383, 1964
- WEEKS, R., J. PIGG and C. FINCH: Charge transfer spectra of Fe^{3+} and Mn^{2+} in synthetic forsterite (Mg_2SiO_4).
Am. Miner., 59, 1259, 1974
- WEGENER, A.: Die Entstehung der Kontinente.
Petermanns Geogr. Mitt, Bd 58, 185ff, 253ff, 305ff, 1912
- WHITMARSH, R.: Seismic anisotropy of the uppermost mantle absent beneath the east flank of the Reykjanes-ridge.
Bull. Seism. Soc. Am., 61, 1351, 1971
- WILSHIRE, H. and E. JACKSON: Problems in determining local geotherms from mantle-derived ultra mafic rocks. *J. Geol.*, 83, 313, 1975
- WILSON, A.: 'The theory of metals'.
Cambridge Univ. Press, 1953
- WILSON, J.: The optical and electrical properties of synthetic olivine crystals. Ph. D. Thesis. Univ. Newcastle upon Thyne, 1965

- WONES, D. and M. GILBERT: The stability of fayalite.
Ann. Rep. Direct. Carnegie Inst. Geophys. Lab. 1966
- WYLLIE, P.: The role of water on magma generation and initiation
of diapiric uprise in the mantle. J. Geophys. Res., 76, 1328, 1971
- YODER, H. and T. SAHAMA: Olivine x-ray determinative curve.
Am. Min., 42, 475, 1957
- ZEM, E.: The stability relations of the polymorphs of aluminium
silicate: A survey and some comments.
Am. J. Sci., 267, 297, 1969
- ZHARIKOV, V., I. IVANOV, V. FONAREV, T. DYUZHNIKOVA and V. SHMONOV:
Experimental study of the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$
at $T=340-760^\circ C$ and $p=p_{H_2O}=1000 \text{ ON/cm}^2$.
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 180, 147, 1967
- ZIMAN, J.: Electrons and Phonons.
Oxford Univ. Press, London, 1960
- ZIMAN, J.: Principles of the theory of solids.
Cambridge at the University Press, 1965

KURZE BIBLIOGRAPHIE ZUR THEORIE DES WÄRMETRANSPORTES DURCH TEMPERATUR-STRAHLUNG

- SPARROW, E. and R. CESS: Radiation heat transfer.
Brooks Publ. Comp. Belmont, California, 1966
- CHANDRASEKHAR, S.: Radiative transfer.
Dover Publications, N.Y. 1960
- VISKANTA, R.: Heat transfer in thermal radiation absorbing and
scattering media. Argonne Nat. Lab. Rept., ANL-6170, Illinois 1960
- CESS, R.: Heat transfer interactions.
Advances in heat transfer, 1, 1, 1964
- GARDON, R.: The emission of radiation by transparent materials: in
'Radiative transfer from solid materials'. Ed. H. Blau and
H. Fischer, McMillan, Cambridge, 1962
- Van der HELD, E.: The contribution of radiation to the conduction
of heat. Appl. Sci. Res., (A), 3, 237, 1952
- OLSON, O. and A. WEIGANDT: Radiative transfer from solid materials.
The McMillan Company, N.Y., 1962
- GENZEL, L.: Der Anteil der Wärmestrahlung bei Wärmeleitungsvor-
gängen. Z. Phys., 135, 177, 1953
- CLARK, S. jr.: Radiative transfer in the Earth's mantle.
Trans. Am. Geophys. Un., 38, 931, 1957b

A N H A N G

A.1 ERWEITERUNG DER THEORIE DES WÄRMETRANSPORTS DURCH TEMPERATURSTRAHLUNG

Dieses Kapitel ist als Fortführung der Ausführungen des Abschnitts 4.1 und parallel zu den Abschnitten 4.2 und 4.3 zu verstehen.

Die Bedeutung der Zeichen sind 4.1 zu entnehmen.

Nach (4.4c) ist die Intensität des Strahlungsfeldes im betrachteten Aufpunkt AP ($\rightarrow$ Index 0) durch

$$I_{\lambda_0} - \int_V \sigma_{\lambda} I_{\lambda} e^{-\int_0^r \epsilon_{\lambda}(r') dr'} \frac{dV}{4\pi r^2} = \int n_{\lambda}^2 \alpha_{\lambda} J_{\lambda} e^{-\int_0^r \epsilon_{\lambda}(r') dr'} \frac{dV}{4\pi r^2} \quad (A1.1)$$

gegeben, und es soll bei Annahme beliebiger, bekannter Größen n_{λ} , ϵ_{λ} , α_{λ} , σ_{λ} und J_{λ} (in Abhängigkeit des sich einstellenden Temperaturfeldes $T(r, \vartheta, \varphi)$) zunächst die rechte Seite von (A1.1) (Emissionsanteils) berechnet werden, um dann mit einem allgemeinen Ansatz für I_{λ} I_{λ_0} finden zu können.

Weiterhin wird der Spektral-Index λ weggelassen, da keine Verwechslungen möglich sind.

A1.1 Der Emissionsanteil zur lokalen Intensität

Dazu wird der Einfachheit halber $n = \text{const}$ vorausgesetzt, was für Olivin in sehr guter Näherung erfüllt ist ($n = 1.67$). (Für Fälle, bei denen n stärker mit dem Ort oder der Temperatur variiert, wäre in dieser Theorie rein formal J durch $(n^2 J)$ zu ersetzen).

Das Volumenintegral rechts von (A1.1) läßt sich zerlegen in Polarkoordinaten-Anteile

$$\int_V dV = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\Omega \quad d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (A1.2)$$

Um zunächst die Integrale über r und r' lösen zu können, werden die Funktionen ϵ und (αJ) in Taylor-Reihen um den Aufpunkt $r=0$ entwickelt (hier dargestellt nur an ϵ , für αJ ist formal nur αJ anstelle von ϵ zu setzen):

$$\epsilon(r) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} (r \nabla_r)^{\nu} \epsilon_0 \quad (A1.3)$$

ebenso

$$\alpha J(r) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} (r \nabla_r)^{\nu} (\alpha J)_0$$

(∇ ist hier stets vektoriell zu verstehen),

oder da die Ortsabhängigkeit nur durch die Temperatur-Verteilung $T(r, \vartheta, \varphi)$ zustande kommt

$$\begin{aligned} \epsilon(r) &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} c_{\nu} r^{\nu} \quad \text{mit} & c_0 &= \epsilon_0 \\ c_1 &= \epsilon' \nabla_r T & c_2 &= \epsilon'' (\nabla_r T)^2 + \epsilon' \nabla_r^2 T \\ c_3 &= \epsilon''' (\nabla_r T)^3 + 3 \epsilon'' \nabla_r^2 T \cdot \nabla_r T + \epsilon' \nabla_r^3 T \\ & & & \text{-----} \end{aligned} \quad (A1.4)$$

wobei die ' Ableitungen nach T bedeuten.

Es sollen alle Glieder bis zu einschließlich $\nabla_r^3 T$ -Termen berücksichtigt werden.

Die Reihe $\epsilon(r)$ läßt sich gliedweise integrieren zu

$$\int_0^r \epsilon(r') dr' = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{c_{\nu}}{(\nu+1)!} r^{\nu+1} =: \sum_{\nu=0}^{\infty} d_{\nu} r^{\nu+1}, \quad (A1.5)$$

sodaß wegen der Entwicklung von αJ in (A1.1) Integrale vom Typ

$$I_m = \int_0^{\infty} r^m e^{-\sum_{\nu=0}^{\infty} d_{\nu} r^{\nu+1}} dr \quad m \text{ ganz} \geq 0 \quad (A1.6)$$

aufzutreten, für die keine analytisch geschlossene Lösung angegeben werden kann. Da diese Integrale weiter verarbeitet werden müssen, hat es keinen Sinn, sie numerisch zu berechnen.

Man ist deshalb gezwungen, einen Weg zu finden, für beliebige ganzzahlige $m \geq 0$ und noch sinnvoll einzuschränkende d_{ν} die Integrale I_m durch einen allgemeinen Ausdruck zu approximieren.

Diese Berechnungen und die Diskussion der durch Konvergenzkriterien erzeugten physikalischen Einschränkungen für die Versuchsbedingungen sind aufgrund ihrer großen Ausdehnung im Kap. A2 nachgestellt. Nach der Formel (A2.12) ergeben sich die ersten Integrale zu

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{c_1}{\epsilon_0^3} - \frac{c_2}{\epsilon_0^4} - \frac{c_3}{\epsilon_0^5} - \dots \\ I_1 &= \frac{1}{\epsilon_0^2} - \frac{3c_1}{\epsilon_0^4} - \frac{4c_2}{\epsilon_0^5} - \dots \\ I_3 &= \frac{2}{\epsilon_0^3} - \frac{10c_1}{\epsilon_0^5} - \dots \\ I_4 &= \frac{6}{\epsilon_0^4} - \dots \end{aligned} \quad (A1.7)$$

c_{ν} in (A1.4) .

Dabei sind die Darstellungen an denjenigen Stellen abgebrochen, die lediglich Beiträge über die Entwicklung bis zu einschließlich $(\nabla_r T)^3$ hinaus brächten.

Für die rechte Seite von (A1.1) ergibt sich somit

$$\begin{aligned}
 RS &= n^2 \int_0^\infty \alpha J e^{-\int_0^t \epsilon(t') dt'} \frac{dV}{4\pi T^2} \\
 RS &= n^2 (\alpha J)_0 \int I_0 \frac{d\Omega}{4\pi} + n^2 \int \nabla_r (\alpha J)_0 I_1 \frac{d\Omega}{4\pi} + \\
 &+ \frac{n^2}{2} \int \nabla_r^2 (\alpha J)_0 I_2 \frac{d\Omega}{4\pi} + \frac{n^2}{6} \int \nabla_r^3 (\alpha J)_0 I_3 \frac{d\Omega}{4\pi} + \dots
 \end{aligned} \tag{A1.8}$$

Die um den Aufpunkt AP herum über alle Richtungen Ω auszuführenden Integrale verschwinden für alle vektoriellen Integranden wie etwa $\nabla_r T$, $\nabla_r (\alpha J)_0$ usw und für alle skalaren Integranden, wie z.B. $\nabla_r T \cdot \nabla_r (\alpha J)_0$ usw ergeben die Integrale ein Drittel des lokalen Wertes: So läßt sich durch zyklische Vertauschung der Raumvariablen leicht zeigen, daß z.B.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{4\pi} \int \nabla_r (\alpha J)_0 \nabla_r T_0 d\Omega &= \frac{1}{3} \nabla (\alpha J)_0 \cdot \nabla T \\
 \frac{1}{4\pi} \int \nabla_r^2 T d\Omega &= \frac{1}{3} \Delta T \\
 \frac{1}{4\pi} \int (\nabla_r T)^2 d\Omega &= \frac{1}{3} (\nabla T)^2 \quad \text{usw.}
 \end{aligned} \tag{A1.9}$$

aber

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{4\pi} \int \nabla_r T d\Omega &= 0 \\
 \frac{1}{4\pi} \int \nabla_r (\Delta T) d\Omega &= 0 \quad \text{usw.}
 \end{aligned}$$

So bleibt von den durch die Zusammenhänge $I(c(\epsilon', \nabla T))$ bedingten vielen Integralen, die sich für (A1.8) ergeben, nur

$$\begin{aligned}
 RS &= \frac{n^2}{\epsilon_0} (\alpha J)_0 - \frac{n^2 \epsilon'_0}{3 \epsilon_0^4} (\alpha J)_0 \Delta T_0 - \frac{n^2 \epsilon''_0}{3 \epsilon_0^4} (\alpha J)_0 (\nabla T)_0^2 \\
 &- \frac{n^2 \epsilon'_0}{\epsilon_0^4} \nabla (\alpha J)_0 \cdot \nabla T_0 + \frac{n^2}{3 \epsilon_0^3} \Delta (\alpha J)_0 + \dots
 \end{aligned} \tag{A1.10}$$

A1.2 Der Streuanteil zur lokalen Intensität

Bis auf Koeffizienten stehen in RS Ausdrücke der Form

$$\begin{aligned} & (\alpha J)(1 + \Delta T + (\nabla T)^2 + \Delta^2 T + (\nabla T)^4 + \dots) \\ & \nabla(\alpha J)(\nabla T + \nabla(\Delta T) + \nabla(\Delta^2 T) + \dots) \\ & \Delta(\alpha J)(1 + \Delta T + (\nabla T)^2 + \Delta^2 T + (\nabla T)^4 + \dots) \\ & \nabla(\Delta(\alpha J))(\nabla T + \nabla(\Delta T) + \nabla(\Delta^2 T) + \dots) \end{aligned} \quad (A1.11)$$

Deshalb ist es zweckmäßig auch die noch unbekannte Intensität I auf der linken Seite (LS) von (A1.1) durch eine Linearkombination dieser Basisfunktion (A1.11) anzusetzen.

Will man nur bis zu $(\nabla T)^3$ -Termen gehen, genügt

$$\begin{aligned} I(r, \vartheta, \varphi) = & a_0(\alpha J) + a_1 \Delta(\alpha J) + \dots \\ & + b_1 \nabla(\alpha J) \cdot \nabla T + b_2 (\alpha J) \Delta T + b_3 (\alpha J)(\nabla T)^2 + \dots \end{aligned} \quad (A1.12)$$

Um I_0 im Aufpunkt aus (A1.1) berechnen zu können, müssen die Konstanten a_i , b_i bestimmt und das LS-Integral gelöst werden. Dazu wird der Einfachheit halber vorausgesetzt - wie schon zu Beginn dieses Abschnitts für den Brechungsindex n - daß der Streukoeffizient

$$\sigma \text{ unabhängig von } T \quad (A1.13)$$

ist, in einem homogenen Kristall also damit auch unabhängig von r ist. (Dies ist für geometrische Streuung an Kristallitgrenzen usw. der Fall. Allerdings ließe sich die Theorie rein formal ohne weiteres so ausdehnen, daß $\sigma(T(r))$ - falls eine solche Abhängigkeit tatsächlich vorläge - berücksichtigt werden könnte. Dazu müßte dann allerdings die Temperaturvariation $\sigma(T)$ bekannt sein).

Wird I von (A1.12) in eine Taylor-Reihe um AP (Index 0) entwickelt und wird bedacht, daß jede Ortsableitung ∇ oder ∇_r eine Potenz in ∇T bzw. $\nabla_r T$ mit sich bringt (s. das System (A1.4), dann genügt

$$\begin{aligned} I(r, \vartheta, \varphi) = & a_0(\alpha J)_0 + a_0 \nabla_r(\alpha J)_0 \cdot r + \frac{a_0}{2} \nabla_r(\alpha J)_0 \cdot r^2 + \frac{a_0}{6} \nabla_r^3(\alpha J)_0 \cdot r^3 + \dots \\ & + a_1 \Delta(\alpha J)_0 + a_1 \nabla_r(\Delta(\alpha J))_0 \cdot r + \dots \\ & + b_1 \nabla_r(\alpha J)_0 \cdot \nabla_r T_0 + b_1 \nabla_r(\nabla(\alpha J) \cdot \nabla T)_0 \cdot r + \dots \\ & + b_2 (\alpha J)_0 \cdot \Delta T_0 + b_2 \nabla_r((\alpha J) \Delta T)_0 \cdot r + \dots \\ & + b_3 (\alpha J)_0 (\nabla T)_0^2 + b_3 \nabla_r((\alpha J)(\nabla T)^2)_0 \cdot r + \dots \end{aligned} \quad (A1.14)$$

So läßt sich das LS-Integral in (A1.1) in Abhängigkeit der Koeffizienten a_i und b_i berechnen:

(Für den weiteren Fortgang der Theorie versteht es sich, daß aufgrund der Taylorentwicklungen alle bisher mit 0 indizierten Größen auf AP zu beziehen sind; dieser Index soll zukünftig weggelassen werden).

Aus (A1.1) wird dann

$$\begin{aligned}
 & a_0 (\alpha J) + a_1 \Delta(\alpha J) + b_1 \nabla(\alpha J) \nabla T + b_2 (\alpha J) \Delta T + b_3 (\alpha J) (\nabla T)^2 \\
 & - \sigma \left[a_0 (\alpha J) \int I_0 \frac{d\Omega}{\mu_c} + a_0 \int \nabla_r (\alpha J) I_1 \frac{d\Omega}{\mu_c} + \frac{a_0}{2} \int \nabla_r^2 (\alpha J) I_2 \frac{d\Omega}{\mu_c} \right. \\
 & \quad + \frac{a_0}{6} \int \nabla_r^3 (\alpha J) I_3 \frac{d\Omega}{\mu_c} + \dots \\
 & \quad + a_1 \Delta(\alpha J) \int I_0 \frac{d\Omega}{\mu_c} + a_1 \int \nabla_r (\Delta(\alpha J)) I_1 \frac{d\Omega}{\mu_c} + \dots \quad (A1.15) \\
 & \quad + b_1 \nabla(\alpha J) \nabla T \int I_0 \frac{d\Omega}{\mu_c} + b_1 \int \nabla_r (\nabla(\alpha J) \nabla T) I_1 \frac{d\Omega}{\mu_c} + \dots \\
 & \quad + b_2 (\alpha J) \Delta T \int I_0 \frac{d\Omega}{\mu_c} + b_2 \int \nabla_r ((\alpha J) \Delta T) I_1 \frac{d\Omega}{\mu_c} + \dots \\
 & \quad \left. + b_3 (\alpha J) (\nabla T)^2 \int I_0 \frac{d\Omega}{\mu_c} + b_3 \int \nabla_r ((\alpha J) (\nabla T)^2) I_1 \frac{d\Omega}{\mu_c} + \dots \right] \\
 & = RS \quad \text{siehe (A1.10)} .
 \end{aligned}$$

Behält man im Auge, daß nur eine Berücksichtigung der Integral-Ausdrücke mit Termen bis zu $(\nabla T)^3$ -Gliedern zweckmäßig ist und wendet man Überlegungen an, analog zu denen, die zu (A1.9) führen, so läßt sich nach dem Lösen der Integralausdrücke (A1.15) zur Bestimmung der Koeffizienten verwenden:

Aufgrund der linearen Unabhängigkeit der Basisfunktionen

$$\alpha J, \Delta(\alpha J), \nabla(\alpha J) \cdot \nabla T, \alpha J \Delta T \text{ und } \alpha J (\nabla T)^2$$

ergeben sich die Koeffizienten des Ansatzes (A1.12) zu

$$a_0 = \frac{h^2}{\alpha} \quad a_1 = \frac{h^2}{3\alpha^2 \epsilon} \quad (A1.16)$$

$$b_1 = -\frac{h^2 \epsilon'}{\alpha^2 \epsilon^2} \quad b_2 = -\frac{h^2 \epsilon'}{3\alpha^2 \epsilon^2} \quad b_3 = -\frac{h^2 \epsilon''}{3\alpha^2 \epsilon^2} .$$

Hiermit ist über die Entwicklung (A1.14) um den Aufpunkt AP herum die Intensität der Strahlung als Funktion des Ortes, der Temperaturverteilung und der optischen Konstanten bestimmt.

Es ist zu betonen, daß I aufgrund der Abhängigkeit von den

vektoriellen Größen ∇T und $\nabla(\propto J)$ anisotrop ist. Dieses Teilergebnis rechtfertigt zugleich den zu Beginn der Berechnung der Strahlungsverteilung gemachten Ansatz, Mittelwerte über alle Richtungen (4.2c) zu betrachten.

A1.3 Der Netto-Strahlungsenergie-Fluß

Nachdem die Intensität I als Funktion des Ortes r und auch der einfallenden Richtung $\vec{\Omega}$ (gegeben über die Abhängigkeit von den vektoriellen Größen ∇T , $\nabla(\propto J)$ usw) bestimmt ist, damit also als echtes Strahlungsfeld $I(\vec{r}, \vec{\Omega})$ vorliegt, läßt sich berechnen, welche Netto-Energierate $\frac{dE_0}{dt}$ durch Einstrahlung aus allen Richtungen $\vec{\Omega}$ ein gerichtetes Flächenelement $d\vec{S}_0$ in Richtung von $d\vec{S}_0$ passiert (Abb. A1):

Dabei wird durch

$$\frac{dE_0}{dt} = \frac{1}{4\pi} \vec{F} \cdot d\vec{S}_0 \quad (A1.17)$$

der (Netto-)wärmestrom $\vec{F}$ definiert, der durch das Strahlungsfeld $I(\vec{r}, \vec{\Omega})$ hervorgerufen wird.

$$\begin{aligned} \frac{dE_0}{dt} &= \int_V [n^2 \propto J + \sigma I] e^{-\int_0^r \epsilon(r') dr'} \vec{\Omega} \cdot d\vec{S}_0 \frac{dV}{4\pi r^2} \quad (A1.18) \\ &= \left\{ \int_V \dots \dots \dots \vec{\Omega} \frac{dV}{4\pi r^2} \right\} \cdot d\vec{S}_0, \end{aligned}$$

sodaß für den interessierenden Wärmestrom $\vec{F}$ gilt

$$\vec{F} = 4\pi \int_V [n^2 \propto J + \sigma I] e^{-\int_0^r \epsilon(r') dr'} \vec{\Omega} \frac{dV}{4\pi r^2} \quad (A1.19)$$

Mit den obigen Reihen-Entwicklungen für $\propto J$, I und ϵ läßt sich dieses Integral analog zu den Schritten (A1.8) oder (A1.15) in eine Summe von Integralen über $d\Omega$ zerlegen. Allerdings treten hier, da der Einheitsvektor $\vec{\Omega}$ im Integranden erscheint, zu Ergebnissen, wie sie etwa in (A1.9) formuliert sind, entgegengesetzte Verhältnisse ein: es werden nämlich - wie sich

durch zyklische Vertauschung der Koordinaten leicht zeigen läßt - z.B. in

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi} \int \nabla_r T \cdot \vec{\Omega} d\Omega &= \frac{1}{3} \nabla T \\ \frac{1}{4\pi} \int (\nabla_r^2(\alpha J) \nabla_r T) \cdot \vec{\Omega} d\Omega &= \frac{1}{3} \Delta(\alpha J) \nabla T \\ \frac{1}{4\pi} \int \nabla_r (\nabla_r^2(\alpha J)) \cdot \vec{\Omega} d\Omega &= \frac{1}{3} \nabla(\Delta(\alpha J)) \quad \text{usw.}\end{aligned}\quad (A1.20)$$

aber

$$\frac{1}{4\pi} \int \Delta(\alpha J) \vec{\Omega} d\Omega = 0 \quad \text{usw.}$$

diesmal die vektoriellen Größen erhalten, während die skalaren Anteile durch die Integration verschwinden.

Unter Verwendung der Beziehungen

$$\begin{aligned}A_0 &:= \alpha J \\ A_1 &:= \alpha J' + J \alpha' \\ A_2 &:= \alpha'' J + 2\alpha' J' + \alpha J'' \\ A_3 &:= \alpha''' J + 3\alpha'' J' + 3\alpha' J'' + \alpha J'''\end{aligned}\quad (A1.21)$$

$$\begin{aligned}\nabla(\Delta(\alpha J)) &= A_1 \nabla(\Delta T) + 3A_2 \Delta T \nabla T + A_3 (\nabla T)^3 \\ (\nabla(\alpha J) \cdot \nabla T) \nabla T &= A_1 (\nabla T)^3 \\ \nabla(\alpha J \Delta T) &= A_1 \Delta T \nabla T + A_0 \nabla(\Delta T) \\ \nabla(\alpha J (\nabla T)^2) &= A_1 (\nabla T)^3 + 2A_0 \Delta T \cdot \nabla T \\ \nabla(\nabla(\alpha J) \cdot \nabla T) &= A_2 (\nabla T)^3 + 2A_1 \Delta T \nabla T\end{aligned}\quad (A1.22)$$

(wo ' wieder die Ableitung nach T symbolisiert)

ergibt sich nach aufwendiger, aber geradliniger Rechnung für den (spektralen) Wärmestrom durch Strahlung

$$\vec{F}_\lambda = \left[\frac{4\pi}{3} \frac{h^2}{\epsilon} J' + \frac{4\pi}{3} \frac{h^2}{\epsilon} \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{\epsilon'}{\epsilon} \right) J \right]_\lambda \nabla T \quad (A1.23a)$$

$$+ \left[F_0 A_0 + F_1 A_1 + F_2 A_2 + F_3 A_3 \right]_\lambda (\nabla T)^3 \quad (A1.23b)$$

$$+ \left[G_0 A_0 + G_1 A_1 + G_2 A_2 \right]_\lambda \Delta T \nabla T \quad (A1.23c)$$

$$+ \left[H_0 A_0 + H_1 A_1 \right]_\lambda \nabla(\Delta T) \quad (A1.23d)$$

wobei

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{\gamma_E}{3} \frac{n^2}{\alpha^2 \epsilon^4} \left(\frac{\sigma \epsilon' \epsilon''}{3 \alpha \epsilon} - \epsilon''' \right) \\ F_1 &= - \frac{\gamma_E}{9} \frac{n^2 \epsilon'}{\alpha^2 \epsilon^4} \left[(\epsilon + 11\alpha) \frac{\epsilon''}{\epsilon'} - 3 \sigma \frac{\epsilon'}{\epsilon} \right] \\ F_2 &= - \frac{\gamma_E}{9} \frac{n^2 \epsilon'}{\alpha^2 \epsilon^4} (\gamma_E + 11\alpha) \\ F_3 &= \frac{\gamma_E}{9} \frac{n^2}{\alpha^2 \epsilon^3} (\epsilon + 2\alpha) \\ G, H &= f(n, \epsilon, \alpha, \sigma, \epsilon', \alpha', \dots) \end{aligned} \quad (A1.23e)$$

Die Abhängigkeit der Faktoren G und H von den optischen Konstanten braucht nicht explizit angegeben zu werden, da VAN DER HELD (1952) durch detaillierte Abschätzungen zeigen kann, daß auch in Gegenwart von Strahlung im "Innern" des Körpers

$$\Delta T \ll (\nabla T)^2 \quad (A1.24)$$

ist, und demnach die Anteile (A1.23e und d) am cubischen Glied des Wärmestroms vernachlässigt werden darf.

Mit (A1.23) ist ein Ergebnis gefunden, das es gestattet, zunächst den cubischen Term (A1.23b) gegen den linearen (A1.23a) in Abhängigkeit des Temperaturgradienten ∇T abzuschätzen (s. Abschnitt 6.4). Beschränkt man sich dann auf solche ∇T -Werte, für die die lineare Beziehung $\vec{T} \sim \nabla T$ eine gute Näherung darstellt, so läßt sich der zugehörige Proportionalitätsfaktor als Wärmeleitfähigkeit der Strahlung K_{RAD} interpretieren und bei Kenntnis der optischen Konstanten auch berechnen.

Dies wird in den Abschnitten 4.2 bzw 4.3 durchgeführt.

A.2 Allgemeine approximative Lösung der Integrale I_m (A1.6) und die physikalische Konsequenz der Konvergenz-erzeugenden Kriterien

Um das Integral (A1.6)

$$I_m = \int_0^{\infty} r^m e^{-\sum_{v=0}^{\infty} d_v r^{v+1}} dr$$

allgemein lösen zu können, ist es zweckmäßig, zunächst an Teil-lösungen der Fälle $m=0,1,2$ das Prinzip des Rechenganges zu zeigen:

$$1. \quad I_0 = \int_0^{\infty} e^{-\sum_{v=0}^{\infty} d_v r^{v+1}} dr \quad \text{oder} \quad I_0 = \int_0^{\infty} e^{-\epsilon_0 r} e^{-\sum_{v=1}^{\infty} d_v r^{v+1}} dr$$

läßt sich partiell integrieren zu

$$I_0 = \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_0} \int_0^{\infty} e^{-\epsilon_0 r} \left(\sum_{v=1}^{\infty} b_v r^v \right) e^{-R(r)} dr \quad (A2.1)$$

$$\text{w.} \quad R(r) = \sum_{v=1}^{\infty} d_v r^{v+1}$$

$$b_v = \frac{c_v}{v!} = d_v (v+1)$$

$$I_0 = \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{v=1}^{\infty} b_v I_v \quad (A2.2)$$

I_0 ist damit auf eine Summe aller Integrale I_v mit höherem v als 0 zurückgeführt. Zwar wachsen die Integrale I_v mit steigendem v an (s. auch A2.9), sind aber aufgrund des Exponentialgliedes für endliche v beschränkt. Die Konvergenz der Taylor-Entwicklung (A1.4) garantiert nun, daß die Folge $\{b_v\} = \{c_v/v!\}$ eine Nullfolge ist; sodaß die Summe (A2.2), wie genauer in Abschnitt A2.3 gezeigt wird, unter bestimmten Voraussetzungen konvergiert.

$$2. \quad I_1 = \int_0^{\infty} r e^{-\epsilon_0 r} e^{-R(r)} dr$$

Partielle Integration ergibt

$$I_1 = \frac{1}{\epsilon_0^2} - \int_0^{\infty} \left[-\frac{r}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_0^2} \right] e^{-\epsilon_0 r} \left(-\sum_{v=1}^{\infty} b_v r^v \right) e^{-R(r)} dr$$

$$I_1 \left(1 + \frac{b_1}{\epsilon_0^2} \right) = \frac{1}{\epsilon_0^2} - \sum_{v=2}^{\infty} \left(\frac{b_v}{\epsilon_0^2} + \frac{b_{v-1}}{\epsilon_0} \right) I_v$$

Es erweist sich nun im Sinne des analytischen Fortgangs als notwendig,

$$b_\nu = \frac{c_\nu}{\nu!} \ll \frac{\epsilon_0^{\nu+1}}{\nu!} \quad \text{für } \nu \geq 1 \quad (\text{A2.3})$$

zu fordern. (Die physikalische Konsequenz daraus wird am Ende dieses Abschnitts erläutert).

Damit ist

$$\left(1 + \frac{\nu! b_\nu}{\epsilon_0^{\nu+1}}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\nu! b_\nu}{\epsilon_0^{\nu+1}} \quad \nu \geq 1 \quad (\text{A2.4})$$

Alle Produkte der kleinen Terme können dann vernachlässigt werden:

$$\frac{\nu! b_\nu}{\epsilon_0^{\nu+1}} \cdot \frac{\mu! b_\mu}{\epsilon_0^{\mu+1}} \approx 0 \quad \nu, \mu \geq 1 \quad (\text{A2.5})$$

Unter dieser Voraussetzung wird, wenn man noch berücksichtigt, wie in (A2.9) gezeigt werden wird, daß I_ν durch $\nu!/\epsilon_0^{\nu+1}$ (für $\nu \neq m$) eingehen wird:

$$I_1 = \frac{1}{\epsilon_0^2} \left(1 - \frac{b_1}{\epsilon_0^2}\right) - \sum_{\nu=2}^{\infty} \left(\frac{b_\nu}{\epsilon_0^2} + \frac{b_{\nu-1}}{\epsilon_0}\right) I_\nu \quad (\text{A2.6})$$

3.

$$I_2 = \int_0^\infty r^2 e^{-\epsilon_0 r} e^{-R(r)} dr$$

Partielle Integration ergibt

$$I_2 = \frac{2}{\epsilon_0^3} - \int_0^\infty e^{-\epsilon_0 r} \left[\frac{r^2}{\epsilon_0} + \frac{2r}{\epsilon_0^2} + \frac{2}{\epsilon_0^3} \right] \left(\sum_{\nu=1}^{\infty} b_\nu r^\nu \right) e^{-R(r)} dr \quad (\text{A2.7})$$

$$I_2 = \frac{2}{\epsilon_0^3} - \frac{2}{\epsilon_0^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_\nu I_\nu - \frac{2}{\epsilon_0^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_\nu I_{\nu+1} - \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_\nu I_{\nu+2}$$

Aus (A2.6) läßt sich I_1 hier einsetzen (wobei gemäß (A1.11) alle Produkte in den b_ν vernachlässigt bleiben), sodaß

$$I_2 = \frac{2}{\epsilon_0^3} \left(1 - \frac{2}{\epsilon_0^2} b_1 - \frac{2}{\epsilon_0^3} b_2\right) - \sum_{\nu=3}^{\infty} \left(\frac{2b_\nu}{\epsilon_0^3} + \frac{2b_{\nu-1}}{\epsilon_0^2} + \frac{b_{\nu-2}}{\epsilon_0}\right) I_\nu - \frac{2b_1}{\epsilon_0^3} I_1$$

A2.1 Rekursive Teillösung

Es ist leicht zu sehen, daß auch alle Fälle $m \geq 2$ wie die Beispiele 1. - 3. zu folgendem Teillösungs-Typ für I_m führen:

$$I_m = \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} \left(1 - f(b_1, \dots, b_m)\right) - \sum_{\nu \neq m}^{\infty} g(b_\nu) I_\nu \quad (\text{A2.8})$$

mit arithmetischen Ausdrücken f und g . Für $m=0$ ist $f=0$.

(Der von der partiellen Integration stammende und aufgrund der Grenzen $(0, \infty)$ alleine übrig bleibende Term $m!/\epsilon_0^{m+1}$ in (A2.7) durch * markiert - ist in dieser allgemeinen Form wohl bekannt).

(A2.8) drückt aus, daß die I_m rekursiv zu bestimmen sind. Zwar gestattet dies (A2.8) selbst noch nicht, doch ist daraus zu sehen, daß man gemäß (A2.5) als Beitrag aller $I_{\nu \neq m}$ zu I_m nur

$$I_{\nu \text{ Beitrag}} \approx \frac{\gamma!}{\epsilon_0^{\nu+1}} \quad \nu \neq m \quad (\text{A2.9})$$

zu berücksichtigen hat.

A2.2 Allgemeine Approximation von I_m

Der Integrand von I_m in (A1.6) wird aufgespalten und

$$I_m = \int_0^{\infty} r^m e^{-\epsilon_0 r} e^{-R(r)} dr \quad (\text{A2.10})$$

partiell integriert zu

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} - \int_0^{\infty} \left[-\frac{r^m}{\epsilon_0} - \frac{m r^{m-1}}{\epsilon_0^2} - \frac{m(m-1) r^{m-2}}{\epsilon_0^3} - \dots - \frac{m! r}{\epsilon_0^m} - \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} \right] \times \\ &\quad \times \left(\sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} r^{\nu} \right) e^{-\int_0^r \epsilon(r') dr'} dr \\ &= \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} - \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} I_{\nu+m} - \frac{m}{\epsilon_0^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} I_{\nu+m-1} \\ &\quad - \frac{m(m-1)}{\epsilon_0^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} I_{\nu+m-2} - \dots \\ &\quad \dots - \frac{m!}{\epsilon_0^m} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} I_{\nu+1} - \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} I_{\nu} \end{aligned}$$

Mit (A2.9) ergibt dies

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{b_{\nu}}{\epsilon^{\nu+m+2}} \left[(\nu+m)! + m(\nu+m-1)! + \right. \\ &\quad \left. + m(m-1)(\nu+m-2)! + \dots + m!(\nu+1)! + m!\nu! \right] \quad (\text{A2.11}) \end{aligned}$$

$$I_m = \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} - \frac{1}{\epsilon_0^{m+2}} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{b_\nu \nu!}{\epsilon_0^\nu} \left[(\nu+1)(\nu+2) \dots (\nu+m) + \right. \\ \left. + m(\nu+1) \dots (\nu+m-1) + m(m-1)(\nu+1) \dots (\nu+m-2) + \dots \right. \\ \left. + m!(\nu+1) + m! \right]$$

$$I_m = \frac{m!}{\epsilon_0^{m+1}} \left\{ 1 - \frac{1}{m! \epsilon_0} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{C_\nu}{\epsilon_0^\nu} \left[(\nu+1)(\nu+2) \dots (\nu+m) + \right. \right. \\ \left. + m(\nu+1) \dots (\nu+m-1) + m(m-1)(\nu+1) \dots (\nu+m-2) + \dots \right. \\ \left. + m!(\nu+1) + m! \right] \} \quad (A2.12)$$

Dabei ist die Anzahl der zu berücksichtigenden Summanden in der inneren, eckigen Klammer gleich m ; d.h. für $m=0$ ist die Klammer 0, für $m=1$ hat sie den Wert $m!$ ($=1$), für $m=2$ kommt $m! \cdot (\nu+1)$, für $m=3$ der erste Summand hinzu, sodaß für alle $m > 3$ die dazwischen liegenden Summanden der Reihe nach ihre von Null verschiedenen Werte annehmen.

A2.3 Mathematische Voraussetzungen für die Konvergenz der Integrale I_m und ihre physikalische Bedeutung

1. Die Voraussetzungen (A2.3)

$$\nu! b_\nu = C_\nu = \frac{\partial^\nu \epsilon}{\partial T^\nu} \ll \epsilon_0^{\nu+1} \quad \nu \geq 1$$

führen noch bei nur 1.1% Fehler zu den Näherungen (A2.4), wenn

$$C_\nu < 0.1 \epsilon_0 \quad \nu \geq 1 \quad (A2.13)$$

Für die ersten C_ν bedeutet dies

$$C_1 = \epsilon'_{RT} < 0.1 \epsilon_0^2 \\ C_2 = \epsilon''_{(RT)^2} + \epsilon'_{RT} < 0.1 \epsilon_0^3 \quad (A2.14) \\ C_3 = \epsilon'''_{(RT)^3} + 3\epsilon''_{RT} T + \epsilon'_{RT} < 0.1 \epsilon_0^4$$

Und für größere n wird c_n von der Ordnung

$$c_n \sim \epsilon^{(n)} (\nabla T)^n, \quad \epsilon' \nabla_r T < 0,1 \epsilon_0^{n+1}$$

Die Bedingungen (A1.20) stellen - bei gegebenen Extinktions-Verhältnissen des Minerals ($\epsilon_0, \epsilon', \epsilon''$ usw) - eine Einschränkung des zulässigen Temperaturgradienten dar. Da für Olivin in cgs-Einheiten ϵ' von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-3}$, $\epsilon''(10^{-5})$, $\epsilon'''(10^{-8})$ usw sind, und die höheren r -Ableitungen von $T(r)$ im Temperatur-Gleichgewichtszustand kleiner als $\nabla_r T$ sind, stellt für alle T -Verteilungen mit nicht zu hohen T -Gradienten (z.B. $\nabla_r T < 30 \frac{K}{cm}$) die Bedingung

$$\epsilon' \nabla_r T < 0,1 \epsilon_0^2 \quad (A2.14a)$$

die stärkste Einschränkung für die zulässigen $\nabla_r T$ -Werte dar. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für das Labor-Experiment sind in Kapitel 6.2 berechnet.

2. Die Summe im Ergebnis (A2.12) für das Integral I_m konvergiert dann, wenn ihre Summanden S_ν eine Folge bilden, die stärker gegen Null konvergiert, als die Majorante $\{\mathcal{D}^\nu\}$ mit $\mathcal{D} < 1$ (MEISCHKOWSKI), also wenn $S_\nu < \mathcal{D}^\nu$ für alle ν größer einem definierten ν_0 . S_ν läßt sich am besten aus (A2.11) abschätzen zu

$$\begin{aligned} S_\nu &< \frac{b_\nu}{\epsilon_0^{\nu+m+2}} \nu(\nu+m)! \\ &< \frac{1}{\epsilon_0^{m+1}} \frac{C_\nu}{\epsilon_0^{\nu+1}} \nu(\nu+1) \dots (\nu+m) \\ &< \frac{1}{\epsilon_0^{m+1}} \frac{C_\nu}{\epsilon_0^{\nu+1}} (\nu+m)^{m+1} \end{aligned} \quad (A2.15)$$

Wie aus dem System der ersten c_ν in (A2.14) deutlich wird, ist

$$C_\nu < \nu^2 \epsilon^{(\nu)} (\nabla T)^\nu \quad (A2.16)$$

eine großzügige Abschätzung, womit unter Berücksichtigung von

$$\epsilon^{(\nu)} < 10^{-3\nu+1} \text{ deg}^{-\nu} \text{ cm}^{-1} \quad (A2.17)$$

$$S_\nu < \frac{1}{\epsilon_0^{m+1}} \cdot \frac{10^{-3\nu+1} (\nabla T)^\nu}{\epsilon_0^{\nu+1} \text{ deg}^{\nu} \text{ cm}^{-1}} \nu^2 (\nu+m)^{m+1}$$

folgt.

Da nun für die Konvergenzbetrachtung vor allem solche ν mit $\nu \gg m$ betrachtet werden, gilt

$$(\nu+m)^{m+1} \approx \nu^{m+1}$$

Zusätzlich darf der von ν unabhängige Faktor $\epsilon_0^{-(m+1)}$ unbeachtet bleiben.

Wird als eine schnell konvergierende Majorante $\sqrt[n]{n} = \frac{1}{2}$ verlangt, so ergibt sich

$$\left(\frac{\nabla T}{10^3}\right)^\nu < \frac{\deg^\nu}{10 \cdot \nu^{m+3}} \left(\frac{\epsilon_0}{2}\right)^{\nu+1}$$

und daraus wegen $\nu+1 \approx \nu$ und $\lim_{\nu \rightarrow \infty} \sqrt[\nu]{\nu^{m+3}} = 1$ als Bedingung

$$\nabla T < 5 \cdot 10^2 \epsilon_0 \deg \quad (A2.17)$$

für den Temperatur-Gradienten, unter der die Konvergenz der Reihe (A2.12) gesichert ist.

Die explizite Darstellung des durch (A2.17) erlaubten ∇T -Bereiches in Abhängigkeit der über $\epsilon(T)$ eingehenden Umgebungstemperatur ist in Abschnitt 6.2 diskutiert.

A2.4 Ergebnisse numerischer Berechnungen der Integrale I_m

Um die Abweichung des hier mit in die Kalkulation des Strahlungs-Beitrags zur Wärmeleitung einbezogenen Integrals

$$I_m = \int_0^{R_0} r^m e^{-\int_0^r \epsilon_\lambda(r') dr'} dr \quad (A2.18a)$$

(wo $R_0 = \infty$) von dem von CLARK (1957b) verwendeten Integral

$$I_{m \text{ CLARK}} = \int_0^{R_{00}} r^m e^{-\epsilon_{\lambda_0} r} dr \quad (\epsilon_{\lambda_0} = \text{const.}) \quad (A2.18b)$$

(wo $R_{00} = \infty$) zu bestimmen, ist für die allein wichtigen ersten m -Werte $m=0,1,2,3$, ihr Verhältnis

$$V_m = I_m / I_{m \text{ CLARK}} \quad (A2.19)$$

numerisch berechnet worden. Am interessantesten ist dies für die Photonen-Wellenlänge $\lambda = 2,5\mu$ (s. Kap. 3).

In Abb. A1 sind die V_m -Ergebnisse für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit des Temperatur-Gradienten ∇T aufgetragen. Dabei sind R_0 und R_{00} dadurch festgelegt worden, daß die Exponentialfunktionen in (A2.18a bzw. b) bei R_0 bzw. R_{00} den

Wert 0.01 haben sollen. Die implizite Abhängigkeit $\epsilon_{\lambda}(r')$ im Integral (A2.18) kommt durch die Temperatur-Abhängigkeit zustande

$$\epsilon_{\lambda}(r') = \epsilon_{\lambda}(T(r')) \quad , \quad (A2.20)$$

die numerisch dadurch berücksichtigt worden ist, daß FUKAO et al.'s (1968) Meßergebnisse (Abb. 3.7) durch Polynome 3-ten Grades approximiert wurden.

Als Temperatur-Verteilung ist die allgemeine Lösung (7.10) zugrunde gelegt worden.

Die Ergebnisse zeigen, daß schon bei Temperatur-Gradienten $\nabla T > 10 \frac{\text{deg}}{\text{cm}}$ beide Integrale sehr differieren.

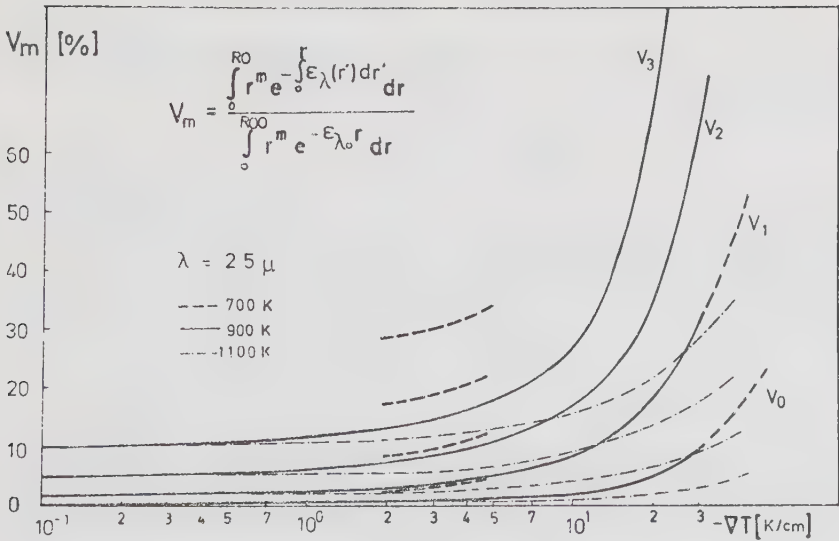


ABB. A1 Variation des Verhältnisses V_m des in dieser Arbeit verwendeten Integrals I_m zu CLARK's I_m mit dem Temperatur-Gradienten ∇T bei verschiedenen Temperaturen und der für Olivin wichtigen Wellenlänge $\lambda = 2.5 \mu$. (S.Text A2.4)

A.3 VORAUSSETZUNGEN ZUR LINEARISIERBARKEIT DER DIFFERENTIALGLEICHUNG DER WÄRMELEITUNG

In Kap. 2 ist vorausgesetzt worden, daß die allgemeine nicht-lineare Differential-Gleichung (DGL) der Wärmeleitung (2.8a) für die Zwecke dieser Arbeit in guter Näherung als linear behandelt werden darf. Die Bedingungen hierfür sollen in diesem Kapitel abgeleitet werden.

Da eine Linearisierung der DGL (2.8a)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -K \Delta T - \frac{\partial K}{\partial T} (\vec{\nabla} T)^2 \quad (A3.1)$$

(T Temperatur, t Zeit ,
K Wärmeleitfähigkeit, ρ Dichte ,
 c_p spezifische Wärme bei konstantem Druck)

dann möglich ist, wenn die Existenz des quadratischen Terms nur eine vernachlässigbar kleine Veränderung der Temperatur-Lösung der DGL

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -K \Delta T \quad (A3.2)$$

bewirkt, und da dies speziell im Falle stationärer Wärmeleitung ebenfalls erfüllt sein muß, ist es zweckmäßig, die Linearisierbarkeit von (A3.1) im stationären Fall zu diskutieren:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad a (\vec{\nabla} T)^2 + \Delta T = 0 \quad (A3.3)$$

$$\text{mit } a = \frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial T} \quad (A3.3a)$$

Die nicht-lineare DGL (A3.3) soll zunächst allgemein gelöst werden für eine Zylinder-förmige Probe unendlicher Ausdehnung in Richtung ihrer Achse. Die Randbedingungen seien durch

$$\frac{\partial T}{\partial r}(r_0) = \nabla T_0 = - \frac{j_0}{K_0} \quad (A3.4a)$$

$$T(r_g) = 0 \quad (A3.4b)$$

festgelegt (r radiale Variable), wobei innerhalb $r \leq r_0$ ein radial nach außen laufender Wärmestrom j_0 produziert wird (Alle Indizes 0 beziehen sich auf $r=r_0$). Die Größe a ist für Olivin sehr klein (das zeigen neben schon bekannten Ergebnissen anderer Autoren auch die Ergebnisse etwa in Abb. 10.23)

und ihre Temperatur-Abhängigkeit kann in guter Näherung in weiten Temperatur-Intervallen vernachlässigt werden:

$$a \approx \text{const.} \quad (\text{A3.5})$$

Danach sollen die Bedingungen diskutiert werden, unter denen die Lösung von (A3.3) sich nur wenig von der Lösung T_L der linearen LAPLACE-Gleichung

$$\Delta T_L = 0 \quad (\text{A3.6})$$

unterscheidet. (A3.6) ist die dem Auswertungs-Kalkül dieser Arbeit zugrunde gelegte DGL.

Während (A3.6) unmittelbar gelöst werden kann, und über (A3.4a,b) zu

$$T_L(r) = r_0 \nabla T_0 \ln \frac{r}{r_0} \quad r \leq r_g \quad (\text{A3.7})$$

führt, ergibt die Übersetzung von (A3.3) in Zylinder-Koordinaten zunächst

$$a \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad , \quad (\text{A3.8})$$

$$\text{oder} \quad a \cdot v^2 + \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{1}{r} v = 0 \quad , \quad (\text{A3.9})$$

als DGL 1. Ordnung, wenn $v = \frac{\partial T}{\partial r}$ bezeichnet. Es ist leicht zu verifizieren, daß

$$v = \left[a r \ln(c_1 r) \right]^{-1} \quad (\text{A3.10})$$

(A3.9) erfüllt; aus der Randbedingung (A.4a) folgt

$$\ln c_1 = (a r_0 \nabla T_0)^{-1} - \ln r_0 \quad . \quad (\text{A3.10a})$$

(A3.10) schließlich kann integriert werden zu

$$T(r) = \frac{1}{a} \ln | \ln(c_1 r) | + c_2 \quad , \quad (\text{A3.11})$$

wobei sich die Integrations-Konstante c_2 aus der zweiten Randbedingung (A3.4b) ergibt:

$$c_2 = -\frac{1}{a} \ln | \ln(c_1 r_g) | \quad . \quad (\text{A3.11a})$$

Diese allgemeine Lösung kann umgeformt werden zu

$$T(r) = \frac{1}{a} \ln \left| 1 + a r_0 \nabla T_0 \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \right| - \frac{1}{a} \ln \left| 1 + a r_0 \nabla T_0 \ln \left(\frac{r_g}{r_0} \right) \right| \quad (\text{A3.12})$$

und gemäß

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - + \dots$$

entwickelt werden

$$T(r) \approx \frac{1}{a} \left[a r_0 \nabla T_0 \ln \frac{r}{r_0} - \frac{1}{2} (a r_0 \nabla T_0 \ln \frac{r}{r_0})^2 + \dots \right] \quad (A3.13)$$

$$- \frac{1}{a} \left[a r_0 \nabla T_0 \ln \frac{r_g}{r_0} - \frac{1}{2} (a r_0 \nabla T_0 \ln \frac{r_g}{r_0})^2 + \dots \right]$$

$T(r)$ weicht genau dann nur wenig von $T_L(r)$ (A3.7) ab, wenn die quadratischen Glieder in (A3.13) gegenüber den entsprechenden linearen vernachlässigbar klein sind. Diese Forderung ist am strengsten für $r=r_g$, sodaß

$$T(r) \approx T_L(r) \iff \frac{1}{2} \frac{\partial K}{\partial T} \cdot \frac{r_0}{K} \nabla T_0 \ln \frac{r_g}{r_0} \ll 1 \quad (A3.14)$$

Dies stellt bei vorgegebenen Werten $\frac{\partial K}{\partial T}$, K , r_0 und r_g eine Bedingung an den maximal zulässigen Temperatur-Gradienten ∇T_0 (A3.4a) und damit an den maximal zulässigen Wärmestrom j_0 .

Wie in Kap 8 dargestellt, sind

$$r_0 = 10^{-2} \text{ cm}$$

$$r_g \approx 1 \text{ cm},$$

sodaß der maximal zulässige Temperatur-Gradient durch

begrenzt ist.

$$\nabla T_0 \ll \frac{43}{\text{cm}} \cdot K \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)^{-1} \quad (A3.15)$$

begrenzt ist.

Die Auswertung der Bedingung (A3.15) ist in Abschnitt 6.4 gegeben.

A.4 EINFLUSS DER TRÄGHEIT DER THERMO-ELEMENTE

An der Außenseite des Thermoelement-Mantels herrsche zur Zeit t die Temperatur $T(t)$, das Element zeige zur gleichen Zeit die Temperatur $T_E(t)$ an. Dann ist die Änderung von T_E in der Zeitspanne dt proportional zur Differenz beider Temperaturen ($T - T_E$) und zu dt :

$$dT_E = \frac{1}{\tau} (T - T_E) dt \quad (A4.1)$$

wobei τ eine die Trägheit charakterisierende Zeitkonstante ist. Zur Registrierung der Temperatur-Wellen an den verschiedenen Orten R_1 und R_2

$$T_1 := T(R_1) = T_{01} e^{i\omega t} \quad (A4.2a)$$

$$T_2 := T(R_2) = T_{02} e^{i\omega t} e^{i\delta} \quad (A4.2b)$$

(δ gibt die Phasendifferenz zwischen beiden Wellen an, T_{01} und T_{02} können durch geeignete Wahl des t-Nullpunktes reell gehalten werden) müssen für T_E dann die DGLn

$$\frac{2}{\tau} T_{E_k} + \frac{1}{\tau} T_{E_k} = \frac{1}{\tau} T_k(t) \quad k=1,2 \quad (A4.3)$$

gelöst werden. Mit den Ansätzen

$$T_{E_k}(t) = T_{E0k} e^{i\omega t} \quad k=1,2 \quad (A4.4)$$

ergibt sich sofort durch Einsetzen in die DGLn (A4.3) und nach Trennung von Real- und Imaginär-Teil

$$T_{E01} = \frac{T_{01}}{1 + \omega^2 \tau^2} (1 - i \omega \tau) \quad (A4.5a)$$

$$T_{E02} = \frac{T_{02}}{1 + \omega^2 \tau^2} (1 - i \omega \tau) e^{i\delta} \quad (A4.5b)$$

oder mit

$$e^{i\delta} = c + i s \quad \text{wobei} \quad \begin{aligned} c &= \cos \delta \\ s &= \sin \delta \end{aligned} \quad (A4.5c)$$

$$T_{E02} = \frac{T_{02}}{1 + \omega^2 \tau^2} (c + \omega \tau s + i(s - \omega \tau c)) \quad (A4.5d)$$

Aus diesen komplexen Amplituden lassen sich sofort die Meßgrößen Amplituden-Verhältnis und Phasen-Differenz beider registrierter T_E -Wellen (A4.4) berechnen:

A4.1 Amplituden-Verhältnis

Aus (4.5a und d) sind die reellen Amplituden A_m zu finden durch

$$A_{mk} = |T_{Eok}|. \quad (A4.6)$$

Einfache Rechnung ergibt sofort

$$A_{mk} = T_{ok} (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2} \quad (A4.7)$$

sodaß deren Verhältnis

$$\frac{A_{m1}}{A_{m2}} = \frac{T_{o1}}{T_{o2}} \quad (A4.8)$$

durch die endliche Ansprechzeit der Thermoelemente nicht beeinflusst wird.

A4.2 Phasen-Differenz

Für die Phasenwinkel der beiden registrierten T_E -Wellen gilt, wie sofort aus (A4.5a und d) zu ersehen ist

$$\arg T_{E1} = \arctan(-\omega\tau) \quad (A4.9a)$$

$$\arg T_{E2} = \arctan \frac{S - \omega\tau C}{C + \omega\tau S}. \quad (A4.9b)$$

Es ist nicht möglich aus (A4.9b) einen additiven Betrag abzuspalten, der die Form (A4.9a) hat, sodaß der verbleibende Anteil von $\arg T_{E2}$ von $\omega\tau$ unabhängig wird.

Damit ist bewiesen, daß die endliche Ansprechzeit der Thermoelemente diesen Teil der ÅNGSTRÖM-Methode beeinflusst. Im Allgemeinen sind jedoch bei nicht zu hohen Frequenzen ω , die hieraus entstehenden Verfälschungen vernachlässigbar.

A5. BEWEIS DER FEHLERHAFTIGKEIT DES AUSWERTUNGSKALKÜLS DER VON FUJISAWA et al. (1968) UND STAUDACHER (1972) VERWENDETEN WELLENMETHODE

Bei der von FUJISAWA et al. (1968) und STAUDACHER (1972) verwendeten Wellenmethode geht es darum, die Temperatur in der Achse ($r=0$) einer zylinderförmigen Probe zu bestimmen, in die von außen über ein Heizrohr im radialen Abstand $r=R$ von der Achse ein zeitlich periodischer Wärmestrom j eingespeist wird. Die Lösung der DGL der Wärmeleitung

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \Delta T = 0 \quad (A5.1)$$

führt nach einem Separationsansatz für die Temperaturwelle der Frequenz ω und unter Beachtung der halb bestimmten Randbedingung

$$T(R, t) = A \cdot e^{-i\omega t} \quad (A5.2)$$

schnell auf die Form

$$T(r, t) = \frac{A}{J_0(kR)} J_0(kr) e^{-i\omega t} \quad (A5.3)$$

(J_0 BESSELsche Funktion 0-ter Ordnung, $k = \sqrt{\frac{\omega}{D}}$), da ja eine zweite BESSEL-Lösung wegen der Forderung der Endlichkeit der Lösung in $r=0$ wegfällt.

Unzufälligerweise setzen nun obige Autoren die Konstante A, die aus den Randbedingungen zu bestimmen ist, als (eine einzige) reelle Größe voraus und können dadurch einen einfachen geschlossenen Ausdruck für die Zeit $t_{\max}$ ableiten, in der ein Temperaturwellen-Berg vom Ofen zur Achse gelaufen ist:

$$t_{\max} = \frac{1}{\omega} \arctan \frac{\text{bei } kR}{\text{ber } kR}, \quad (A5.4)$$

(ber, bei KELVIN-Fktn.). Selbstverständlich ließe sich aus dieser Gleichung auf einfache Weise k und damit D bestimmen. In Wahrheit muß nun natürlich die Konstante A komplex sein

$$A = A_1 + iA_2, \quad (A5.5)$$

d.h. sie muß zwei reelle zu bestimmende Größen beinhalten, da ja die DGL der Wärmeleitung (A5.1) eine DGL 2. Ordnung ist, und nicht etwa von 1. Ordnung. Damit wird aus (A5.3) mit der Definition

$$J_0(kr) = \text{ber}(kr) - i \cdot \text{bei}(kr) \quad (A5.6)$$

die Lösung auf der Achse ($r=0$), wenn $q=k \cdot R$,

$$T(0,t) = \frac{1}{N} \left\{ A_1 \text{ber}_q - A_2 \text{bei}_q + i(A_1 \text{bei}_q + A_2 \text{ber}_q) \right\} e^{-i\omega t}, \quad (A5.7)$$

wo die Normierung durch $N = \text{ber}_q^2 + \text{bei}_q^2$ gegeben ist. Die Zeit, bei der der Realteil der Ableitung

$$\text{Re} \frac{\partial T}{\partial t}(0,t) = -\frac{\omega}{N} \left\{ (A_1 \text{ber}_q - A_2 \text{bei}_q) \sin \omega t - (A_1 \text{bei}_q + A_2 \text{ber}_q) \cos \omega t \right\} \quad (A5.8a)$$

verschwindet, ist dann gegeben durch

$$t_{\max} = \frac{1}{\omega} \arctan \frac{A_1 \text{bei}_q + A_2 \text{ber}_q}{A_1 \text{ber}_q - A_2 \text{bei}_q} \quad (A5.8b)$$

Man sieht, falls unzulässigerweise $A_2=0$ gesetzt würde, daraus der von obigen Autoren verwendete einfache Ausdruck (A5.4) resultierte.

Die Konstanten A_1 und A_2 müssen nun durch die Beachtung echter Randbedingungen (im Gegensatz zu der unechten Bedingung A5.2)) bestimmt werden. Dazu ist es unerlässlich, auch die Umgebung der Probe mit in die Betrachtung einzubeziehen. Im einfachsten Falle besteht diese Umgebung der Probe aus dem gleichen Material und erstreckt sich bis nach $r \rightarrow \infty$. Dann ist für die Temperatur dieser Umgebung (Lösungsbereich II) analog zu (7.13) eine allgemeine Lösung anzusetzen, die von 4 weiteren reellen Konstanten abhängt

$$T_{II}(r,t)_{r \gg R} = f(B_1, B_2, B_3, B_4; r, t). \quad (A5.9)$$

Wird unter j_I die Wärmestromdichte verstanden, die vom Ofen in den Lösungsbereich I ($r \leq R$) abfließt, unter j_{II} denjenigen nach Bereich II, und ist Π die Wärmeleitfähigkeit des Materials, dann steht zur Bestimmung der zehn Unbekannten

$$A_1, A_2, B_1, B_2, B_3, B_4, \text{ber}_I, \text{bei}_I, \text{ber}_{II}, \text{bei}_{II} \quad (A5.10a)$$

das folgende System von Randbedingungen zur Verfügung:

$$\begin{aligned}
 T_{II}(\infty, t) &= 0 \\
 T_I(R, t) &= T_{II}(R, t) \\
 -K \nabla_r T_I(R, t) &= j_I(t) \\
 -K \nabla_r T_{II}(R, t) &= j_{II}(t) \\
 j_I(t) + j_{II}(t) &= j(t)
 \end{aligned}
 \tag{A5.10b}$$

Da immer Real- und Imaginärteil unabhängig zu formulieren sind, sind dies also 10 reelle Gleichungen für die 10 Unbekannten (A5.10a). Demnach ist wichtig festzuhalten, daß die zur Auswertung der Wellenmethode nötigen Konstanten A_1 und A_2 nur dann bestimmt werden können, wenn die Gesamtstromdichte j und die Wärmeleitfähigkeit K der Probe (und im allgemeineren Fall unterschiedlicher Proben-Umgebung auch der K -Wert dieser Umgebung) bekannt sind.

A.6 ALPHABETISCHE LISTE MEHRFACH VERWENDETER GRÖSSEN-BEZEICHNUNGEN

A_0	Gitter-Konstante
A	Fläche
α	optischer Absorptions-Koeffizient
a_K	Wärme-Widerstand bzw. Temperatur-Widerstand
a_D	am absoluten Temperatur-Nullpunkt
b_K^T	Wärme-Widerstand bzw. Temperatur-Widerstand
b_D^T	aufgrund reiner Phonon-Phonon-Streuung
β	Thermischer Ausdehnungs-Koeffizient
B_T	Isothermer bzw. adiabatischer
B_S	Kompressions-Modul
c_p	Spezifische Wärme bei konstantem Druck
c_v	bzw. bei konstantem Volumen
c_{qj}	Spezifische Wärme der Normal-Mode (q, j)
D	Temperaturleitfähigkeit (Diffusivity)
δ	$= \partial\beta/\partial T$
δ_v	Mittleres Atom-Volumen
E	Energie
E_g	Energie-Lücke
ϵ	Elektronen-Energie
e	Elementar-Ladung
ϵ	Optischer Extinktions-Koeffizient
f_{O_2}	Sauerstoff-Fugazität
$\vec{T}$	Energie-Fluß
g	Erdbeschleunigung
γ	GRÜNEISEN-Parameter
γ_{Th}	nach (5.14) definiert
γ_Θ	nach (5.17b) definiert
γ_{qj}	nach (5.9) definiert

$\hbar$	PLANCK'sches Wirkungsquantum / 2π	
H	Enthalpie	
I	Strahlungs-Intensität	
	Elektrischer Strom	
$\vec{j}$	Wärmefluß oder Wärmestromdichte	
$\vec{j}_{\text{RAD}}$	aufgrund der Temperatur-Strahlung	
j	Polarisation der Normal-Moden (q, j)	
J_λ	Spektraler Volumen-Emissionskoeffizient	
J	PLANCK'sche Strahlungs-Funktion	
K	Wärmeleitfähigkeit	
K_{RAD}	aufgrund Temperatur-Strahlung	
K_{PH}	Phonon-Phonon-Streuung	
K_{PHST}	Phononen-Streuung	
K_{EXZ}	Exzitonen-Wanderung	
K_{Ext}	polaren Ladungs-Transports	
K_{ALT}	ambipolaren Ladungs-Transports	
K_{TOT}	experimentell beobachtet	
K_{DIFF}	$= K_{\text{TOT}} - K_{\text{RAD}}$	
k	Wellen-Vektor der Elektronen	
k_B	BOLTZMANN-Konstante	
κ	Elektrische Leitfähigkeit	
l, L	Wellenlängen von Phononen, Photonen, Exzitonen	
$\mathcal{L}$	LORENZ-Zahl	
λ	Wellenlänge von Photonen, Phononen	
m^*	effektive Masse von Elektronen, Löchern, Exzitonen	
$\bar{m}$	mittlere Atom-Masse	
μ	Beweglichkeit	
n	Brechungs-Index	
$\langle n_{\vec{q}}^j \rangle$	Phononen-Verteilung	PLANCK-Funktion (ungestört)
$\bar{n}_{\vec{q}}^j$		gestört

Ω	Raum-Winkel
$\vec{\Omega}$	Richtung des Strahlen-Bündels
ω	Kreis-Frequenz
ω_q^j	der Normal-Mode (q, j)
p	Druck
	Longitudinale Polarisation niederfrequenter Gitter-Wellen
q	Wellen-Vektor der Normal-Mode (q, j)
Q	Wärmemenge
$\dot{Q}_V$	pro Volumen- und Zeit-Einheit
ρ	Dichte
r	Radiale Variable
R	feste Werte
σ	Optischer Streu-Koeffizient
s	Transversale Polarisation niederfrequenter Gitter-Wellen
S	Entropie
t	Zeit
T	Absolute Temperatur
T_u	Umgebungs-Temperatur aufgrund der Ofen-Heizung
$T_{\sim}$	Temperatur-Welle aufgrund der Faden-Heizung
T_M	Zeitl. Mittelwert aufgrund der Faden-Heizung
∇T	Temperatur-Gradient
Θ, Θ_D	DEBYE-Temperatur
τ	Relaxations-Zeit
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
wt%	Gewichts-Prozent
Z	Phononen-Zustandsdichte
z	Tiefe

DANKSAGUNGEN

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Allgemeine und Angewandte Geophysik (früher: Institut für Angewandte Geophysik) der Ludwig-Maximilians-Universität in München angefertigt worden.

Herrn Prof. Dr. G. Angenheister als Vorstand des Instituts möchte ich danken, daß dies möglich wurde. Ganz besonders möchte ich mich bei ihm bedanken für die Bemühungen, mich über zahlreiche Diskussionen und Ratschläge mit der Betrachtungsweise geophysikalischer Forschung vertraut zu machen. Herrn Dr. A. Schult möchte ich herzlich danken für die Anleitung dieser Arbeit und für eine Vielzahl von Hinweisen auf dem Gebiet des Hochdruck-Experimentierens. Auch Herrn Dr. P. Mirwald verdanke ich eine Reihe von Kenntnissen auf diesem Gebiet.

Herrn Prof. Dr. H. Huckenholz danke ich für die Anregung, am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität München Forsterit zu synthetisieren. Herrn Dr. W. Ott bin ich verbunden für die freundliche experimentelle Einführung in die Methode, aus dem Gel zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn Dipl. Min. W. Lindhuber danken. Frau Camann hat naß-chemische Analysen durchgeführt, Herr Dr. H. Leistner und Herr Lindhuber haben Gitterkonstanten berechnet, Herr Dr. G. Propach und Herr Dr. E. Hölzl haben mir bereitwillig eine Reihe von Ratschlägen erteilt. Für diese freundlichen Hilfen möchte ich herzlich danken.

Frau Köpp-Eckmann und Herrn Dr. A. Trumm vom Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München bin ich verbunden wegen ihres freundlichen Entgegenkommens, eine Reihe von Guinier-Aufnahmen anzufertigen.

Herzlich bedanken möchte ich mich besonders bei den Herrn Mechanikermeistern Lehner, Thüringer und Bühler aus der Werkstatt des Instituts für Angewandte Geophysik, die die mitunter sehr schwierigen Dreh- und Schleifarbeiten ausgeführt haben.

LEBENS LAUF

Am 9.12.44 wurde ich in Bad Peterstal im Schwarzwald als Sohn des Lehrers Hermann Schärmeli geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich in Radolfzell am Bodensee die Volksschule, um danach in das dortige Gymnasium überzuwechseln. Im April 1964 legte ich die Abitur-Prüfung ab.

Im Mai 1964 begann ich das Studium der Physik an der Universität in Freiburg. Nach dem Vordiplom 1966 wechselte ich an die Ludwig-Maximilians-Universität in München über. Die Diplom-Prüfung im Sommer-Semester 1972 bestand ich mit 'sehr gut'.

Anfang 1973 bekam ich Gelegenheit, am Institut für Angewandte Geophysik eine geophysikalische Forschungsarbeit zu verfolgen. Seit Mai 1973 bin ich dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter beschäftigt.

